THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE

(Chimie Minérale et Electrochimie : mention Chimie Analytique)

par

Marguerite BARBE

Essais de corrosion de l'aluminium, du cuivre et de quelques alliages Al-Cu dans l'eutectique LiCl-KCl-NaCl fondu

Soutenue le 26 Octobre 1973 devant la Commission d'examen

M.	F. DURAND	Président
Mme.	M-J. BARBIER	Examinateurs
M.	A. GUILLAUDIS	
M.	J-J. RAMEAU	

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE

(Chimie Minérale et Electrochimie : mention Chimie Analytique)

par

Marguerite BARBE

Essais de corrosion de l'aluminium, du cuivre et de quelques alliages Al-Cu dans l'eutectique LiCl-KCl-NaCl fondu

Soutenue le 26 Octobre 1973 devant la Commission d'examen

M.	F. DURAND	Président
Mme.	M-J. BARBIER	Examinateurs
M.	A. GUILLAUDIS	Examinateurs
M.	J-J. RAMEAU	Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF

Vice-Président : Monsieur Gabriel Cau

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphilligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALISSOT François	Mathématiques pures
MM.	GALVANI Octave	Mathématiques pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques pures
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques pures
M.	STEPHENS Michaël	Mathématiques appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE (suite)

MM.	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
MM.	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORS Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKI Elie	Physique
	BENSAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des fluides
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biolohie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Franis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michael	Mathématiques appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	Joly Jean-René	Mathématiques pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques pures
MM.	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean-Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
MM.	SIDNEY STUARD	Mathématiques pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Cette étude a été réalisée à l'Ecole Nationale d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble, dans les laboratoires d'Electrochimie (Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 388).

J'adresse mes remerciements les plus vifs à Monsieur le Professeur F. DURAND qui me fait l'honneur de présider ce jury.

Je suis heureuse d'exprimer, ici, toute ma reconnaissance à Madame M.J. BARBIER, Professeur, qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et me proposer ce sujet de recherche. J'ai beaucoup apprécié ses conseils et son aide tout au long de ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur A. GUILLAUDIS, Chef du Service de Corrosion au Centre de recherche de Voreppe de la Société Aluminium Péchiney, qui s'est intéressé à mon travail et a accepté de participer à ce jury.

Que Monsieur J.J. RAMEAU, Maître-Assistant, qui m'a initiée à la recherche, et prodigué une aide efficace tout au cours de la direction de cette étude, trouve ici l'expression de ma plus sincère gratitude.

Je tiens également à remercier tous mes camarades de laboratoire pour leur aide amicale et l'ambiance chaleureuse qu'ils ont su créer autour de moi.

De même j'ai bénéficié de la collaboration bienveillante de tout le personnel du laboratoire, et je remercie en particulier, Messieurs Y. BERNARD et R. FAURE qui ont participé à la réalisation technique de ce travail.

INTRODUCTION

De nombreuses recherches ont été effectuées en milieu de sels fondus, sur le comportement électrochimique du cuivre, (1), (2), (3), (4) et de l'aluminium (1), (4), (5). Mais l'étude de la corrosion de ces métaux dans les chlorures fondus a fait l'objet de peu de travaux, et il n'existe pas, à notre connaissance, de publications récentes concernant les alliages aluminium-cuivre.

La corrosion en milieu aqueux des alliages aluminium-cuivre, riches en cuivre, a été abordée par PAGETTI - AIMONE et TALBOT (6) qui ont déterminé la nature des produits de corrosion, en fonction du pH de la solution et de la polarisation de l'alliage.

A la température ordinaire, en milieu aqueux, les espèces stables sont Cu (II) (7) et Al (III) ; l'espèce Al (I), bien qu'instable a pu être mise en évidence (8) ; en outre, dans un large domaine de pH, on observe pour l'aluminium une passivation par formation d'une couche d'alumine (9). En milieu de sels fondus, on peut penser que le comportement de ces constituants est différent, la stabilité des espèces étant étroitement liée à la température.

Notre étude a pour but, tout d'abord de préciser les conditions d'oxydation du cuivre et de l'aluminium purs dans l'eutectique LiCl - KCl - NaCl à 450°C, puis d'utiliser ces résultats pour interpréter le processus global de corrosion des alliages aluminium-cuivre riches en aluminium, dans le même milieu.

Nous avons été ainsi conduits à :

- 1 - mettre au point un dispositif expérimental convenant aux études de corrosion et préciser les méthodes d'analyse utilisables pour mesurer les effets de la corrosion.

- 2 - étudier la corrosion à l'abandon en suivant les variations des tensions des métaux purs et des alliages en fonction de la concentration en ions métalliques et en fonction du temps.

- 3 - mettre en évidence, par la méthode voltammétrique, les réactions de corrosion électrochimique sous polarisation des métaux purs et des alliages, après avoir délimité le domaine d'électroactivité du solvant.

- 4 - préciser quantitativement, par coulométrie potentiostatique, la nature et la vitesse des réactions globales de corrosion des métaux purs et des alliages et les interpréter en confrontant les résultats.

1. METHODES EXPERIMENTALES GENERALES

Dans ce chapitre nous décrivons le dispositif expérimental, les techniques opératoires de purification du solvant et de préparation des échantillons adoptées pour la réalisation des essais de corrosion.

Puis nous présentons les méthodes analytiques utilisées pour déterminer la masse de métal consommée par corrosion.

1, 1. - DISPOSITIF EXPERIMENTAL - TECHNIQUES OPERATOIRES

1, 11. - Four et régulation

Nous avons utilisé un four à résistor de KANTHAL, alimenté en courant alternatif à l'aide d'un transformateur d'une puissance de 2 KVA ; l'espace cylindrique de travail a 100 mm de diamètre et 300 mm de hauteur. Ce type de four permet de travailler dans un domaine de température compris entre 300°C et 1000°C. Un régulateur de température (type Pyrectron CORECI KY 2 C_4) assure l'isothermicité sur une zone de 40 mm de hauteur à ± 10°C dans l'axe du four. Le détecteur de température est un thermocouple en chromel-alumel placé dans une gaine de verre pyrex ; il plonge directement dans l'électrolyte.

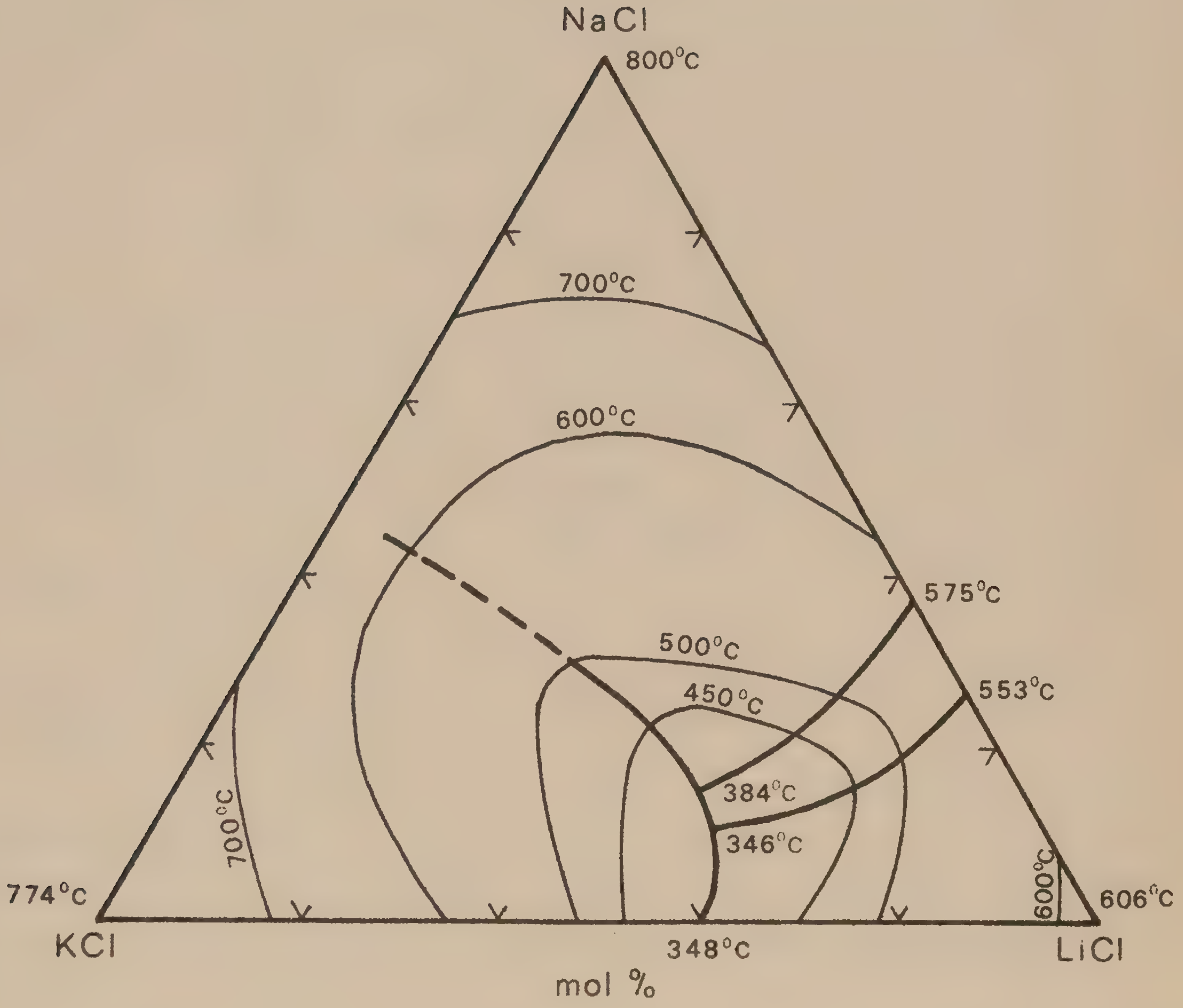
1, 12. - Electrolyte

1, 121. - Composition

Le solvant est l'eutectique ternaire LiCl-KCl-NaCl qui contient 55 mol % de LiCl (qualité CARLO ERBA) , 37,5 mol % de KCl (qualité CARLO ERBA) et 7,5 mol % de NaCl (qualité PROLABO) et fond à 346°C. Nous opérons à 450°C : à cette température ces trois sels sont totalement ionisés et jouent le rôle d'électrolyte support ; de plus, l'emplacement de l'isotherme 450°C sur le diagramme de phase (10) (fig. 1) montre que le choix de cette température permet d'enrayer tout risque de gel du bain consécutif à une évolution de sa composition en cours d'essai.

1, 122. - Purification

L'impureté majoritaire de l'eutectique fondu est l'ion Mg^{2+} (concentration voisine de 10^{-3} mol.l^{-1}) ; par suite de sa grande stabilité (tension de



NaCl
800°C
700°C
600°C
575°C
500°C
553°C
450°C
384°C
346°C
700°C
600°C
774°C
606°C
KCl
348°C
LiCl
mol %

Fig. 1

réduction proche de celle des ions alcalins), cet ion n'est pas spécifiquement gênant.

Par contre en raison de la grande affinité des ions Li^+ pour l'eau, celle-ci demeure à 450°C l'impureté principale du solvant (environ 10^{-3} mol.l^{-1} pour une solution maintenue sous courant d'argon (11) sous forme d'ions OH^- et O^{2-}. On suppose que la réaction sur le chlorure de lithium s'effectue selon les équilibres :

$$LiCl + H_2O \rightleftarrows HCl\uparrow + LiOH \qquad [1]$$

$$2\ LiCl + H_2O \rightleftarrows 2\ HCl\uparrow + Li_2O \qquad [2]$$

Le pouvoir corrosif des ions O^{2-} vis à vis du verre pyrex et leur intervention éventuelle dans les réactions de corrosion nécessitent que la déshydratation de l'électrolyte soit aussi complète que possible. De plus la présence de l'eau limite de domaine d'électroactivité du solvant.

Nous avons effectué cette déshydratation dans la cellule de mesure de la manière suivante (12) :

- après fusion de l'eutectique, nous introduisons au bulle à bulle du chlorure d'hydrogène sec pendant 30 à 40 mn, les équilibres [1] et [2] sont alors déplacés vers la gauche ;
- ensuite pour éliminer les traces de chlorure d'hydrogène dissous (vraisemblablement sous forme de HCl_2^-) (13), nous faisons circuler pendant trois heures un courant d'argon desséché au préalable dans un barboteur contenant de l'acide sulfurique pur ; ce courant est maintenu pendant toute la durée des manipulations.

Comme nous le verrons au chapitre 3 le contrôle de l'efficacité de la déshydratation peut être effectué par voltammétrie avant de procéder aux mesures.

1, 13. - Cellule d'électrolyse

La cellule d'électrolyse (fig. 2) est un cylindre de verre pyrex de 60 mm de diamètre et 300 mm de hauteur ; la tenue mécanique de ce matériau à 450°C est satisfaisante ainsi que son inertie chimique vis à vis des chlorures fondus.

Cette cellule est fermée par un bouchon en caoutchouc chargé aux silicones (qualité Versilic) qui résiste bien à la température de 250°C à laquelle il est soumis dans nos essais ; il assure l'étanchéité, tout en servant de sup-

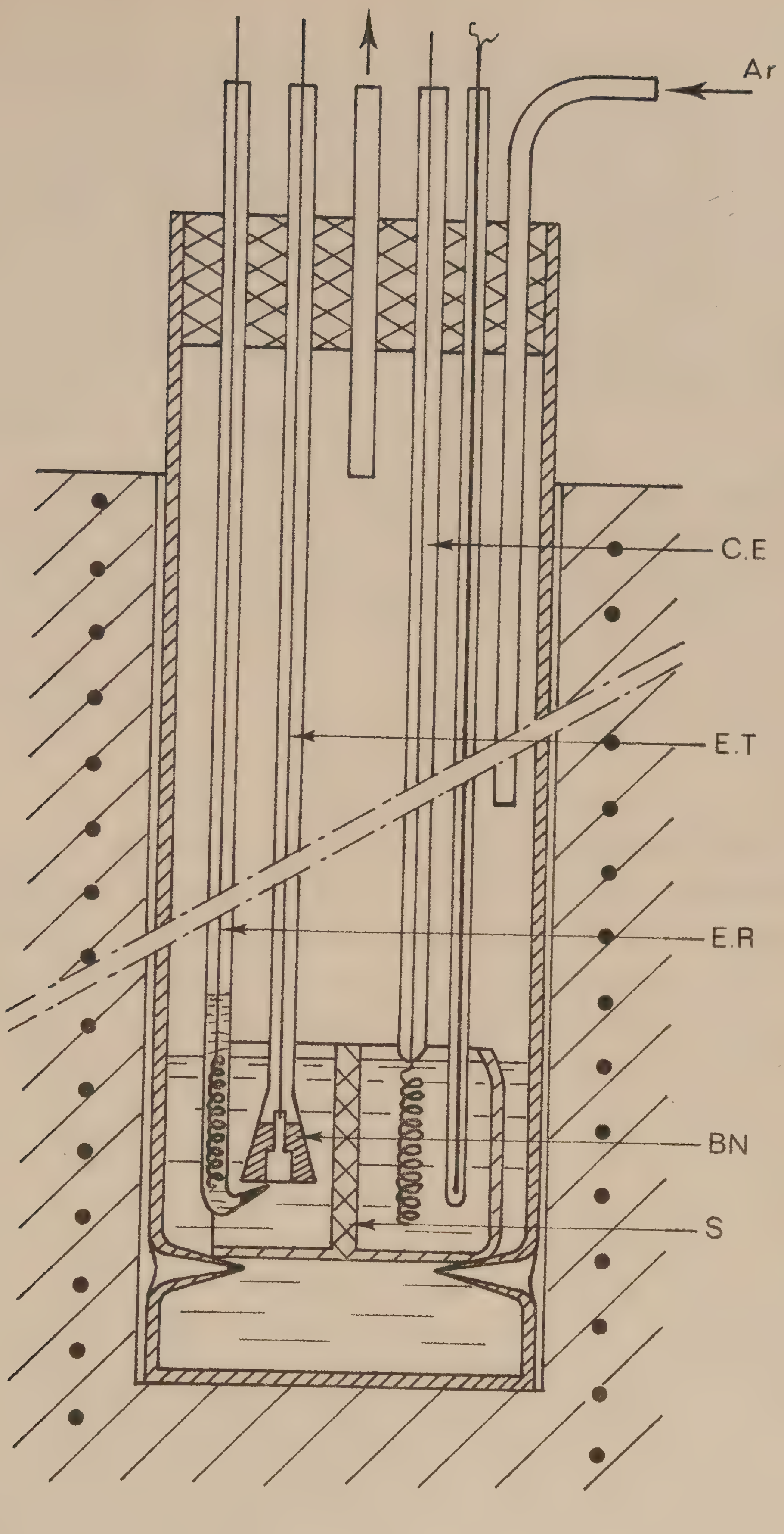


Fig. 2

port aux électrodes et aux tubes de circulation des gaz.

Pour les mesures de tensions d'abandon métal-soluté au chapitre 2, la cellule reçoit trois godets en verre pyrex (28 mm de diamètre, 80 mm de hauteur) qui permettront d'effectuer trois mesures successives. A la fin de la purification (§ 1, 12) de l'électrolyte contenu dans le premier godet les tubes d'entrée et de sortie de gaz sont relevés et amenés par rotation du bouchon au-dessus du second godet où ils sont introduits ; on procède alors à la purification de la solution contenue dans ce deuxième godet. On effectue de même la purification dans le troisième.

Pour les expériences de coulométrie où il est impératif de séparer l'anolyte du catholyte afin que le métal dissous à l'électrode se retrouve de manière quantitative dans l'anolyte, nous introduirons dans cette cellule (fig. 2) une paroi S dont les caractéristiques seront discutées au chapitre 4.

1, 14. - Electrodes

1, 141. - Electrode de travail

L'électrode de travail E.T. (fig. 2) est découpée dans le métal ou l'alliage étudié. Sa géométrie est bien définie : c'est un cylindre de 6 mm de diamètre et 6 mm de hauteur prolongé d'une tige de 20 mm de longueur, percée d'un trou où l'on passe, pour assurer la liaison électrique, un fil de platine qui est ensuite torsadé sur lui-même. L'électrode est sertie dans un manchon de nitrure de bore BN, afin que seule la surface inférieure soit électroactive; le manchon est introduit dans un rodage conique soudé à une tige de verre pyrex de 6 mm de diamètre servant de support.

Les matières premières sont, pour les métaux purs, le cuivre (qualité WEBER) et l'aluminium (qualité Specpure J. MATTHEY).

Les alliages aluminium-cuivre ont été fournis par la Société PECHINEY. Nous avons étudié quatre nuances d'alliage aluminium-cuivre : AU4G, AU6, alliage eutectique $\alpha(Al)$, Al_2Cu et alliage hypereutectique de compositions massiques en cuivre respectives : 4 %, 6 %, 33 % et 49 %. Le diagramme Al-Cu (14) et l'analyse qualitative par diffraction des rayons X montrent que ces alliages sont constitués d'une matrice formée soit par la solution solide de cuivre dans l'aluminium pour les alliages les moins riches en cuivre, soit par l'eutectique $\alpha(Al)$, Al_2Cu pour les alliages les plus riches. Dispersé dans cette matrice, on trouve soit l'eutectique (alliages AU4G, AU6) soit le composé défini Al_2Cu (alliage hypereutectique).

1, 142. - Contre-électrode

La contre-électrode C.E. (fig. 2) est de matière différente selon la nature de l'électrode de travail :

-quand cette dernière est en cuivre, la contre-électrode est un cylindre (6 mm de diamètre, 30 mm de hauteur) en tantale qui ne forme pas d'alliage avec le cuivre (14).

- quand l'électrode de travail est en aluminium, c'est une plaque rectangulaire de carbone vitreux (16 mm de largeur, 30 mm de longueur, 2 mm d'épaisseur).

- pour certaines manipulations mettant en jeu une quantité de courant élevée qui conduit à un important dépôt cathodique (8 $mol.l^{-1}$ pour une quantité d'électricité de 2000 Cb), la contre-électrode est une tige d'acier inoxydable enroulée en spirale (8 mm de diamètre, 20 mm de hauteur) ; la surface électroactive étant grande, la masse de métaux alcalins formés par unité de surface est faible ; il n'y a pas alors attaque de l'acier inoxydable. Ce dernier type d'électrode est celui représenté sur la figure 2.

1, 143. - Préparation des surfaces

Avant chaque manipulation, la surface active (0,28 cm^2 environ) de l'électrode de travail subit d'abord un polissage mécanique au papier abrasif de grain 800, généralement sous courant d'eau ; l'échantillon est ensuite poli avec de la pâte diamantée de granulométrie 6 µ sur papier photographique ; la finition se fait avec de la pâte diamantée de granulométrie 1 µ déposée sur papier velours.

La préparation de la surface est terminée par un polissage chimique pour les métaux purs, et électrolytique pour les alliages à faible teneur en cuivre ; pour le cuivre, la solution de polissage (15) est constituée par un mélange à volumes égaux de trois acides : H_3PO_4 (40 N), HNO_3 (14 N) et CH_3COOH (17 M). Pour l'aluminium le bain de polissage (16) est constitué par un mélange de 185 ml de H_3PO_4 (40 N), 45 ml de H_2SO_4 (16 N) et 40 ml de HNO_3 (14 N), additionné de nitrates cupriques (0,05 à 0,5 $g.1^{-1}$) qui jouent le rôle d'oxydants.

Pour les alliages AU4G et AU6 les deux modes opératoires précédents ne conviennent pas. Après de nombreux essais c'est le procédé électrochimique BATTELLE (15) qui s'est révélé le plus satisfaisant. La solution électrolytique est constituée par un mélange de 40 ml H_2SO_4 (16 N), 60 ml H_3PO_4 (40 N), 1 ml de glycérine; elle est portée à la température de 60°C. L'échantillon sert d'anode, alors que la cathode est en acier inoxydable ; l'électrolyse est réalisée en appliquant une densité de courant de 0,11 à 0,16 $A.dm^{-2}$ sous une tension

sous une tension globale de 5 à 15 V pendant quelques minutes. Après ce traitement l'électrode est rincée à l'eau froide. Pour les alliages eutectique et hyper-eutectique, seul un polissage mécanique est effectué ; en effet ces alliages ont une résistance plus faible à la corrosion aqueuse, car ils subissent une attaque aux joints de grain.

La figure 3 présente les surfaces des électrodes après polissage et avivage pour révéler la structure des échantillons. On observe ainsi :

- pour le cuivre (photo a) une disposition rayonnante de grains basaltiques relativement longs, typique d'un métal pur coulé ;
- pour l'aluminium (photo b) une texture beaucoup plus fine sans orientation privilégiée ;
- pour l'alliage eutectique α(Al), Al_2Cu (photo c) une texture de lamelles alternées des deux phases ; les rayures de polissage sont difficiles à éliminer par suite de la différence de dureté de ces deux phases.

I, 144. - Electrode de référence

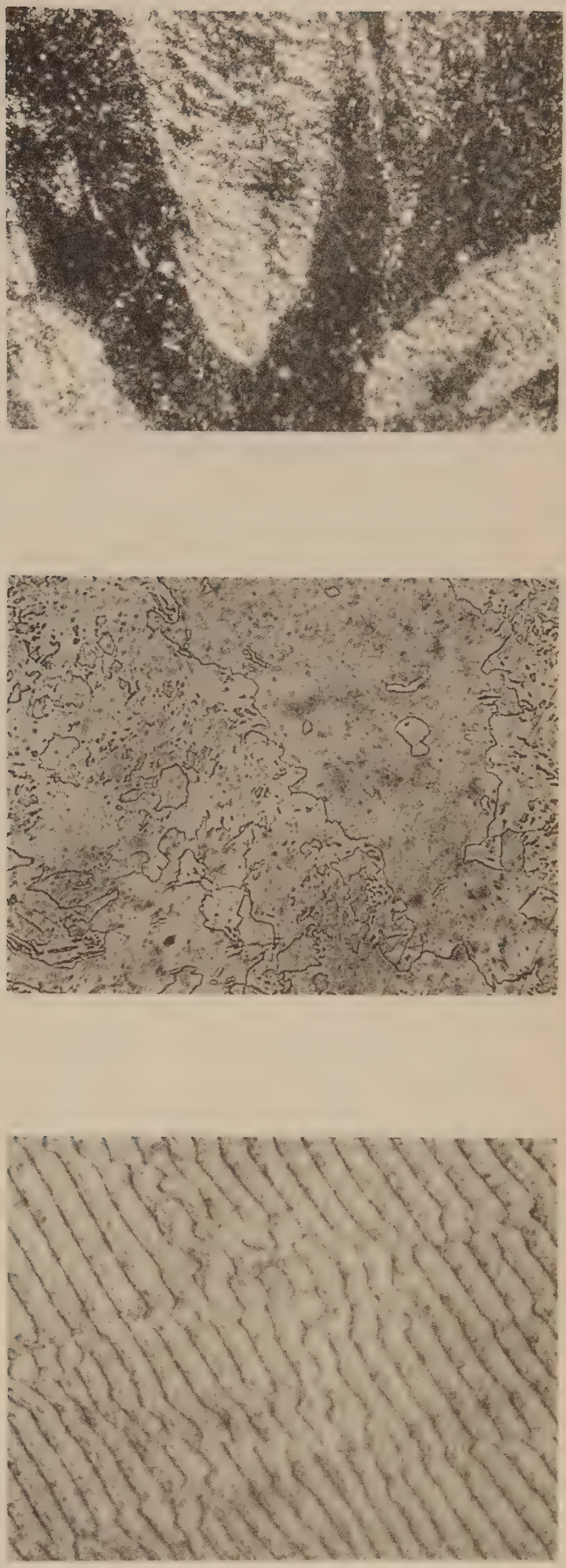
CHAUVIN, CORIOU et JARNY (17) ont démontré qu'une demi-pile Ag-AgCl pouvait jouer le rôle d'électrode de référence dans l'eutectique LiCl-KCl fondu, dans un domaine de température allant de 420°C à 450°C, et pour des concentrations en AgCl comprises entre 10^{-3} et 5.10^{-2} en fraction molaire. Cette électrode est reproductible à ± 10 mV près (18). Nous avons repris ces conditions pour la confection de notre électrode de référence E.R. (fig. 2) : c'est un fil d'argent enroulé en spirale (2 mm de diamètre, 20 mm de hauteur), immergé dans 3 ml d'eutectique additionné de chlorure d'argent (5.10^{-2} en fraction molaire) contenus dans un tube en verre pyrex ; celui-ci est terminé par un capillaire (1 mm de diamètre) bouché par de la fibre d'amiante et recourbé pour être placé le plus près possible de l'électrode de travail.

I, 145. - Montage électronique de polarisation

Ce montage classique (fig. 4a) est utilisé pour les tracés des courbes intensité-tension dans lesquels le programme de balayage en tension est imposé et pour la coulométrie.

La tension d'électrolyse est délivrée par un potentiostat P (type TACUSSEL PRT 20 - 2 X). On lui adjoint une unité S qui est :

- soit un pilote automatique (type TACUSSEL Servovit) destiné à fournir au potentiostat P une tension de consigne variable avec le temps de $10^{-6} V.s^{-1}$ à $2.10^{-2} V.s^{-1}$, utilisé pour les balayages lents linéaires ;
- soit un tiroir (type TACUSSEL TP PRT) qui est un générateur de si-



ⓐ Cu (X80)

ⓑ Al (X200)

ⓒ Al-Cu (X1000)

Fig.3

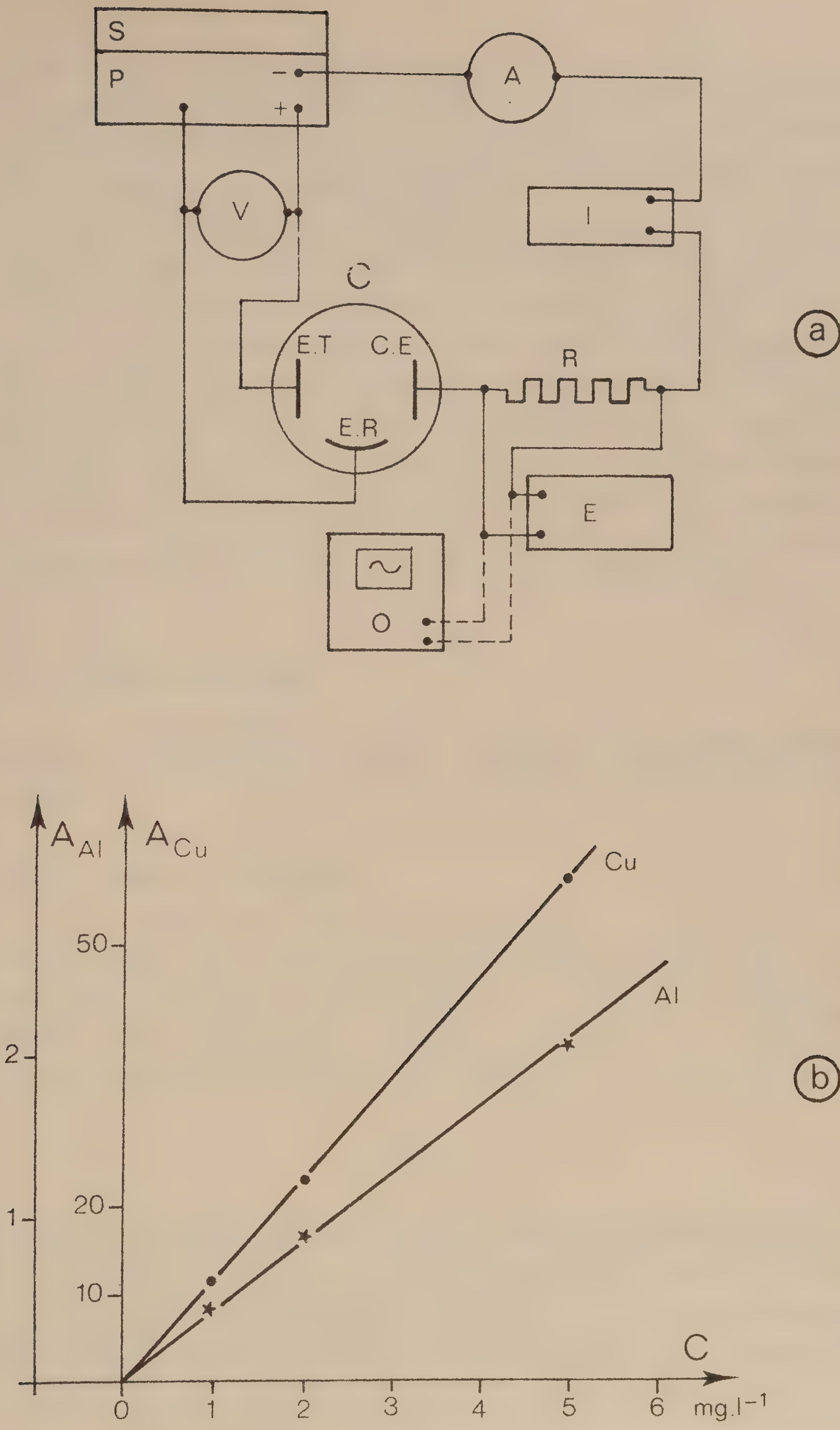


Fig. 4

gnaux formés de trois segments (durée 10^{-4}s à 10^{-3}s) de pente positive ou négative comprise entre $10^{-2}V.s^{-1}$ et $10^{5}V.s^{-1}$. Ce pilote permet de programmer en fonction du temps le déroulement de la tension imposée à l'électrode de travail ; il est utilisé pour la voltammétrie rapide.

La différence de potentiel entre électrode de travail E.T. et électrode de référence E.R. est lue sur un millivoltmètre V (type TACUSSEL S 70) ; la lecture de la tension est faite avec une précision de ± 5 mV.

Le montage comprend, en série entre la contre électrode C.E. et la borne correspondante du potentiostat P, un ampèremètre A, un intégrateur I (type TACUSSEL IG5) et une résistance étalon R aux bornes de laquelle la différence de potentiel est proportionnelle à l'intensité du courant qui traverse la cellule. Cette différence de potentiel peut être enregistrée en fonction du temps sur un appareil E (type AOIP GPE 510) ou en fonction de la tension imposée à l'électrode de travail sur un oscillographe O (type TEKTRONIX 555).

1, 2. - METHODES DE CONTROLE

Ces méthodes ont pour but de déterminer exactement la masse de métal oxydé ; le contrôle est fait soit à l'électrode de travail soit au sein de l'électrolyte.

1, 21. - Pesée de l'électrode

C'est par la pesée que l'on détermine la variation Δm de la masse de l'électrode ; soit m_1 cette masse après polissage et avant l'essai. En fin de manipulation, on élimine toute trace de bain sur l'électrode en la rinçant soigneusement à l'eau distillée, puis à l'alcool éthylique et on la sèche enfin à l'oxyde de diéthyle à la température ordinaire ; soit m_2 la masse en fin d'expérience.

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

La variation de masse de l'électrode ne donne qu'une idée globale de la corrosion de celle-ci, lorsqu'il y a formation de produit insoluble à l'électrode ou dissolution simultannée des deux constituants d'un alliage par exemple. Il faut donc envisager une seconde méthode permettant d'évaluer la masse de chaque constituant solubilisé, par contrôle direct de l'électrolyte.

1, 22. - Analyse de l'électrolyte.

1, 221. - Choix d'une méthode d'analyse

Les ions métalliques présents dans l'électrolyte sont dosés à la fin de l'essai après mise en solution de la totalité de celui-ci ou seulement de l'anolyte selon les cas (§ 1, 13).

L'analyse chimique peut être faite selon différentes méthodes :

- soit chimiques : gravimétrie ou volumétrie qui ne sont pas spécifiques d'un ion donné et nécessitent souvent la séparation préalable d'autres ions : leur limite de détection est de l'ordre de 10^{-3} $mol.l^{-1}$, et ne permettent pas le dosage des traces d'un élément.

- soit optique, par absorption ou émission. La spectrographie d'émission est couramment employée pour les analyses qualitatives ; elle peut être rendue quantitative, mais nécessite pour cela un étalonnage soigneux et fréquent. On lui préfère l'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique, très spécifique, qui permet de doser pratiquement tous les éléments même s'ils sont présents à l'état de trace (de 10^{-4} à 10^{-7} $mol.l^{-1}$).

1, 222. - Principe de la spectrophotométrie d'absorption atomique.

Les atomes nébulisés dans une flamme à température inférieure à 4000°C sont dans leur état fondamental, car la proportion d'atomes excités, donnée par la loi de Planck, est négligeable (19).

Lorsqu'un rayonnement ayant la fréquence de résonnance λ_r des atomes passe dans la flamme, il perd une partie de son énergie qui est absorbée ; celle-ci est fonction du nombre total d'atomes, c'est-à-dire de la concentration de l'élément à doser, selon une loi analogue à celle de BEER - LAMBERT :

$$I = I_o \, e^{-KC}$$

I_o : intensité du rayonnement avant passage dans la flamme.

I : intensité du rayonnement après passage dans la flamme.

C : concentration de l'élément à doser.

K : constante d'absorption atomique.

1, 223. - Conditions d'analyses.

Nous avons utilisé un appareil Varian TECHTRON modèle 1000. Les éléments sont dosés après détermination des conditions optimales de réglage de l'appareil : réglage précis de la longueur d'onde de résonnance avant l'allumage du

brûleur, ajestement de la position du brûleur (hauteur et largeur de flamme), réglage de la température de flamme en ajustant les débits des gaz de combustion, et recherche de la sensibilité maximale au moyen d'une solution étalon de concentration convenable. Enfin, sur les échantillons à doser, on corrige l'absorption non atomique à l'aide de la lampe à hydrogène, amenée par rotation du support de lampes, à la place de la lampe spécifique. Les conditions d'analyse que nous avons adoptées pour les différents éléments sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I

Element à doser	λ_r A°	Nature de la flamme	Sensibilité pour 1% d'absorption $mg.l^{-1}$	Limite inférieure de dosage* $mg.l^{-1}$
Cu	3248	Air - Acetylène	0,036	0,18
Al	3092	Protoxyde d'azote acétylène	0,7	3,5
Fe	2483	Air - Acétylène	0,061	0,305

* Elle est égale à environ cinq fois la sensibilité pour 1% d'absorption.

1, 224. - Mode opératoire des dosages du cuivre et de l'aluminium.

Mise en solution de l'électrolyte

La mise en solution se fait par de l'eau distillée additionnée d'acide nitrique (bains d'électrolyse ne contenant que du cuivre), ou d'acide chlorhydrique et d'eau oxygénée à 100 volumes (bains d'électrolyse contenant uniquement de l'aluminium ou simultanément de l'aluminium et du cuivre). Lorsqu'il y a apparition d'un précipité floconneux d'alumine amorphe, il est alors nécessaire de porter la solution à ébullition pendant quelques minutes afin de redissoudre complètement ce précipité. Les interférences dues aux anions n'influent pas sur l'allure de la courbe d'étalonnage pour les concentration d'ions NO_3^- et Cl^- utilisées (1 à 2 $mol.l^{-1}$) (20) (21).

Les solutions étalons sont préparées de telle façon que le milieu soit analogue à celui dans lequel sera placé l'échantillon à doser, elles contiennent environ 6 $g.l^{-1}$ de chlorures alcalins.

Dosage du cuivre

Les solutions étalons sont préparées par dissolution de 1g de métal

dans de l'acide nitrique peu concentré et dilution jusqu'à la concentration désirée. La mesure de l'absorption A = log $\frac{I_o}{I}$ par ces solutions permet de tracer la courbe A = f (C) (fig. 4b). Par report, sur cette courbe, de l'absorption A mesurée pour l'échantillon à doser, on obtient, au facteur de dilution près, la quantité de métal cherchée.

La précision sur ce dosage est d'environ 2 %.

Dosage de l'aluminium

Les solutions étalons contenant 1,2 ou 5 mg.l^{-1} d'aluminium sont préparées par attaque par l'acide chlorhydrique d'une masse connue de métal pur ; pour les mesures (fig. 4b), on procède comme pour le cuivre. Sans précaution particulière, la précision du dosage de l'aluminium est comprise entre 5 et 10 % : la flamme utilisée étant très chaude (mélange protoxyde d'azote-acétylène), on note une dérive de l'optique de l'appareil après un certain temps de fonctionnement ; on observe alors, une variation de la courbe d'étalonnage en fonction du temps.

La précision atteint 4 à 5 % si on refait un étalonnage après le passage de chaque échantillon.

Dosage des impuretés

Le fer étant l'impureté principale du chlorure d'aluminium anhydre employé lors des études potentiométrique (chapitre 2), nous avons dosé cet élément dans les solutions de ce sel. Les solutions étalons pour ce dosage contiennent 1, 2 et 5 mg.l^{-1} de fer.

La précision de ces mesures est d'environ 2 %.

1, 23. - Comparaison des résultats obtenus

On note que les erreurs propres aux méthodes de contrôle précédemment décrites sont faibles. L'imprécision provient essentiellement des difficultés qu'il y a à séparer l'électrode de l'électrolyte et à récupérer quantitativement l'un et l'autre.

L'erreur globale doit être estimée à 8 - 10 %.

S'il y a accord entre les résultats obtenus par la méthode de spectrophotométrie d'absorption atomique et ceux obtenus par la pesée de l'électrode, on est en présence d'une dissolution simple du métal ; sinon, on en conclut que le phénomène de corrosion est plus complexe et accompagné par exemple de la formation d'un composé insoluble sur l'électrode ou d'un composé volatil.

Dans tous les cas les contrôles analytiques utilisés ne renseignent pas sur le degré d'oxydation des ions métalliques en solution ; il faudra leur adjoindre une méthode permettant de déceler qualitativement ces degrés d'oxydation (voltammétrie, chapitre 3) et une mesure du nombre n d'électrons échangés au cours de la réaction globale de corrosion électrochimique (coulométrie, chapitre 4).

2. *ETUDE DE LA CORROSION A L'ABANDON PAR POTENTIOMETRIE*

Afin de mettre en évidence le comportement à l'abandon des échantillons, nous avons recherché si les tensions sous courant nul $e_{i=o}$ sont des tensions mixtes ou des tensions d'équilibre.

Dans ce but, nous avons étudié, pour les métaux purs (cuivre et aluminium) et pour les alliages, d'une part les valeurs des tensions dans le solvant additionné de quantités croissantes de chlorures métalliques, et d'autre part les variations de cette tension en fonction du temps dans le solvant pur ; puis nous avons confronté l'ensemble de ces valeurs.

2, 1. - VARIATIONS DE LA TENSION D'ABANDON EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN IONS METALLIQUES.

2, 11. - *Solutions utilisées*

2, 111. - **Domaine de concentrations en ions métalliques**

LAITINEN (1), puis BOUTEILLON (2) ont montré que les systèmes Cu/Cu (I) et Al/Al (III) suivaient la loi de Nernst dans l'eutectique contenant 10^{-3} à 10^{-1} mol.l^{-1} d'ions métalliques. Nous nous sommes proposé d'étudier le domaine des concentrations, depuis 10^{-4} mol.l^{-1} jusqu'à 3 mol.l^{-1} pour le cuivre, et jusqu'à 8 mol.l^{-1} pour l'aluminium.

2, 112. - **Température de fusion des solutions**

En raison de la faible teneur en NaCl du solvant LiCl-KCl-NaCl (7,5 mol. %) nous avons considéré celui-ci comme un mélange binaire LiCl-KCl, et avons tenté de rechercher les températures de fusion des solutions ternaires (LiCl-KCl-CuCl) et (LiCl-KCl-$AlCl_3$) dans le domaine de concentration que l'on se propose d'étudier.

A notre connaissance, le diagramme ternaire LiCl-KCl-CuCl n'a pas été publié ; nous avons représenté, figure 5a, les trois diagrammes binaires LiCl-KCl (22) LiCl-CuCl (23); KCl-CuCl (24) ; en joignant les points de ces binaires représentant les solutions ayant une température de fusion égale à 450°C,

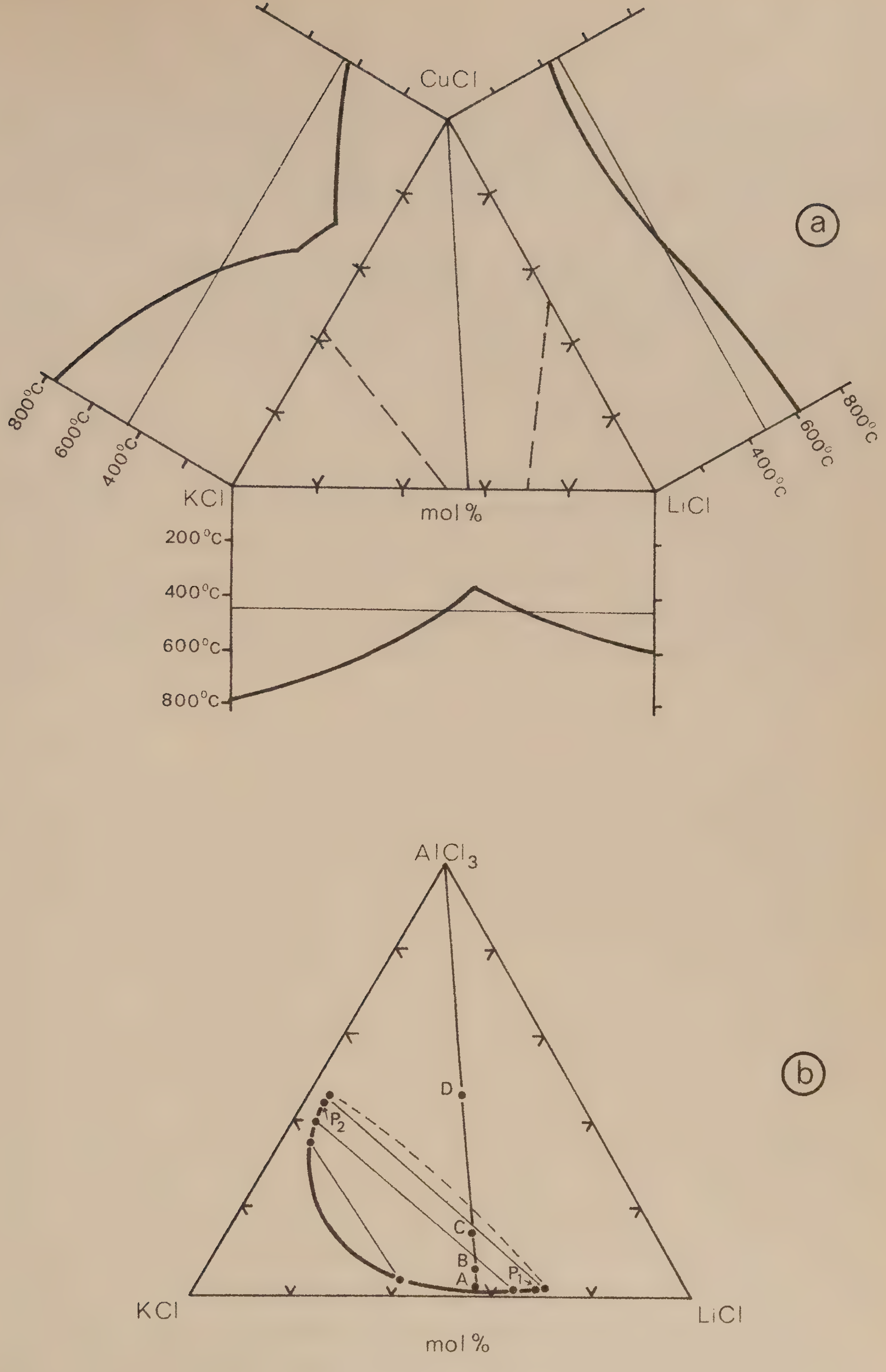

CuCl
a
800°C
600°C
400°C
KCl
mol %
LiCl
200°C
400°C
600°C
800°C
AlCl3
b
D
P2
C
B
P1
A
KCl
LiCl
mol %

Fig.5

on détermine un domaine isotherme à l'intérieur duquel se situent les concentrations en ions Cu^+ utilisées ; 4,4 10^{-4} ; 3,6 10^{-3} ; 8,8 10^{-2} ; 2,4 10^{-1} ; 8 10^{-1} et 2,9 $mol.l^{-1}$; l'expérience montre que le point de fusion de ces solutions est effectivement inférieur à 450°C.

Le diagramme ternaire LiCl-KCl-$AlCl_3$ (25) est caractérisé principalement par une lacune de démixtion dont la section isotherme à 450°C est représentée figure 5b. Les concentrations en chlorure d'aluminium utilisées, exprimées en $mol.l^{-1}$ sont : 2,2 10^{-4} ; 4 10^{-3} ; 1,1 10^{-2} ; 5,2 10^{-2} ; 1,2 10^{-1} (point A) ; 7 10^{-1} (point B) ; 4,7 (point C) ; 8 (point D). Expérimentalement, on remarque que les points A et B qui figurent à l'intérieur de la lacune de démixtion correspondent à des solutions présentant une seule phase. Par contre, pour une solution située en C, on observe, conformément au tracé du diagramme, deux phases bien distinctes : la phase P_1 est une solution diluée (1,5 $mol.l^{-1}$ $AlCl_4^-$) dans l'eutectique LiCl-KCl, plus dense (d = 1,65 $g.cm^{-3}$) que la phase P_2 (d = 1,48 $g.cm^{-3}$, (26)) qui correspond sensiblement au composé défini $KAlCl_4$. Enfin, au point D, il y a apparition dans la solution d'une phase solide qui ne se sépare pas par décantation.

2, 113. - Etat ionique

L'existence de complexes cupreux dans les chlorures fondus n'a pas été formellement démontrée : beaucoup d'auteurs, (4), (11), admettent la présence de Cu^+ à l'état libre ; seul MIRABEL (24) fait allusion à la possibilité d'interactions dans les mélanges CuCl-MCl (M = Na, K, Rb) à 700°C. Nous avons, de ce fait, admis que l'ion cupreux est présent essentiellement à l'état libre dans l'eutectique LiCl-KCl-NaCl fondu.

Les complexes chloroaluminates dans les chlorures alcalins sont connus depuis longtemps : la présence de $AlCl_4^-$ dans ces milieux fondus est généralement admise (27) à (32) ; celle-ci a d'ailleurs été confirmée par spectrographie RAMAN (33) ; seule l'existence du complexe $LiAlCl_4$ est peu probable par suite du caractère accepteur d'ions Cl^- du composé LiCl. Cette hypothèse a été évoquée par MOORE (25) pour expliquer l'importante lacune de démixtion du diagramme LiCl-KCl-$AlCl_3$ figure 5b. Nous considèrerons donc que l'aluminium dans le mélange ternaire est solvaté en quasi totalité sous forme d'ions $AlCl_4^-$. Nous vérifierons que ces hypothèses ne sont pas infirmées par la suite : tout écart à la linéarité qui apparaitrait aux fortes concentrations dans les tracés de Nernst irait à l'encontre de cette hypothèse d'existence d'une espèce prédominante en solution.

2, 12. - Vérification de la loi de Nernst

2, 121. - Cas des métaux purs

Préparation des solutés

Le chlorure cupreux (qualité PROLABO) contient 1 à 2 % de cuivre divalent qui le colore en vert. Nous l'avons purifié par dissolution fractionnée dans une solution aqueuse d'acide sulfurique (environ 4 N),puis rincé à l'eau distillée et à l'alcool éthylique, et enfin séché à l'oxyde de diéthyle. La poudre ainsi obtenue, parfaitement blanche, est exempte d'ions cupriques.

Pour l'aluminium, le soluté est du chlorure d'aluminium anhydre $AlCl_3$ (qualité PROLABO) très hygroscopique ; il se présente sous forme de poudre légèrement colorée en jaune. Cette coloration est due aux ions Fe^{3+} qui constituent l'impureté principale (0,05 %) du produit, que nous avons éliminée par la méthode employée par DEL DUCA (34) : après purification de la solution (§ 1, 122) un morceau d'aluminium (de surface égale à environ 1 cm^2) est introduit dans chaque compartiment ; le fer réduit se dépose sur l'aluminium suivant la réaction :

$$Fe^{3+} + Al \rightarrow Al^{3+} + Fe$$

L'analyse qualitative par ionisation de flamme effectuée sur un échantillon d'aluminium ainsi traité, révèle la présence du fer ; l'analyse par absorption atomique de la solution (§ 1, 22) après ce traitement montre que la concentration résiduelle en Fe est faible : elle n'est pas décelable à l'analyse pour les solutions très peu concentrées et atteint 0,01 % pour la solution la plus concentrée. Après ce traitement, on augmente la température jusqu'à 550°C, afin de pyrolyser les composés organiques ; le précipité noir obtenu est filtré sur verre fritté de porosité 1 préalablement porté à 550°C.

Au cours du traitement par l'aluminium métallique des solutions contenant $AlCl_3$, l'eau restant après la purification par le chlorure d'hydrogène est aussi réduite par l'aluminium métallique.

Mode opératoire

Pour cette étude, nous avons utilisé le dispositif (§ 1, 13) comportant trois compartiments. Chaque compartiment de mesure reçoit 24 g de mélange eutectique et une quantité connue, déterminée par pesée, de chlorure métallique ; l'ensemble correspond à un volume total de 15 ml. On effectue les traitements

de purification sur ce mélange.

Nous nous sommes servis d'un même couple d'électrodes pour six mesures consécutives ; celles-ci sont effectuées en commençant par la solution la moins concentrée pour terminer par la solution la plus concentrée. La tension s'établit en quelques minutes à une valeur que l'on suit à l'enregistreur pendant une demi-heure avant de la noter, afin de s'assurer qu'elle est constante. L'analyse du bain est faite systématiquement pour déterminer la concentration réelle en ions Cu^+ ou $AlCl_4^-$ à la fin de chaque mesure.

Cas du cuivre

La variation de la tension $e_{i=o}$ Cu/Cu^+ en fonction de la concentration C en ions Cu^+ de l'électrolyte, déterminée par analyse du bain est représentée en coordonnées semi- logarithmiques sur la figure 6, courbe a : la pente moyenne est de 0,144 V par module logarithmique alors que la valeur théorique est égale à 0,145 V pour un équilibre impliquant un échange d'un électron. On peut donc admettre que l'évolution de la tension lue traduit l'équilibre :

$$Cu^+ + e^- \rightleftarrows Cu$$

La linéarité satisfaisante de la courbe dans le domaine étudié confirme l'hypothèse qu'il existe une seule espèce prédominante dans la solution (§ 2, 113).

Cas de l'aluminium

La figure 6 courbe b reproduit les résultats correspondant aux différentes concentrations utilisées (§ 2, 112). Elle montre que la tension $e_{i=o}$ $Al/AlCl_4^-$ varie linéairement en fonction du logarithme de la concentration C en ions $AlCl_4^-$. Il s'agit donc d'une tension thermodynamique d'équilibre ; la pente de cette droite est de 0,0483 V par module logarithmique, valeur proche de la pente théorique 0,0477 V, calculée en supposant que l'équilibre d'oxydo-réduction global met en oeuvre un échange de trois électrons selon :

$$AlCl_4^- + 3\,e^- \rightleftarrows Al + 4\,Cl^-$$

Pour la composition correspondant au point C (figure 5b) situé dans la zone de démixtion, nous avons fait une mesure de la tension d'abord dans la phase P_1 inférieure $e_{i=o} = -\,0,935$ V ; puis en remontant l'électrode dans la phase P_2 supérieure $e_{i=o} = -\,0,915$ V. L'analyse par spectrophotométrie d'absorbtion atomique de chacune de ces phases séparées en fin de manipulation après

Fig.6

refroidissement du bain, donne une concentration en ion $AlCl_4^-$ égale à 1,4 mol.l^{-1} pour la phase P_1 et 6,7 mol.l^{-1} pour la phase P_2. Ces deux couples de valeurs concentration-tension reportés sur la figure 6 courbe b se placent correctement au voisinage de la droite.

Comme dans le cas du cuivre la courbe b (figure 6) ne présente pas d'écart systématique à la linéarité dans le domaine étudié (2,2.10^{-4} à 8 mol.l^{-1}) : il se confirme qu'il existe une espèce prédominante dans la solution.

2, 122. - Cas des alliages aluminium-cuivre

Pour étudier l'influence de la teneur en cuivre sur le comportement à l'abandon des alliages aluminium-cuivre, nous avons utilisé deux alliages : d'une part l'alliage hypereutectique qui a la concentration massique en cuivre la plus élevée (49 %) parmi les alliages à notre disposition (§ 1, 141) : - d'autre part, de préférence à l'alliage AU4G, l'alliage AU6 dont la concentration massique (6 %) est faible mais suffisante pour espérer un effet décelable sur la tension.

Les deux alliages placés dans une solution contenant 3,4.10^{-4} mol.l^{-1} $AlCl_4^-$ ont respectivement une tension d'abandon égale à - 0,950 V et à - 0,980 V. Une électrode d'aluminium placée dans les mêmes conditions (3,4.10^{-4} mol.l^{-1} $AlCl_4^-$) aurait une tension d'abandon égale à - 1,045 V (fig. 6, courbe b).

Ainsi la tension d'abandon des alliages étudiés est proche de celle de l'aluminium pur ; l'écart positif montre que ces alliages se comportent comme une solution solide de cuivre dans l'aluminium, dans laquelle l'activité de l'aluminium serait inférieure à l'unité.

2, 2. - VARIATIONS DE LA TENSION D'ABANDON EN FONCTION DU TEMPS

2, 21. - *Mode opératoire*

Après purification du solvant (§ 1, 122) on immerge l'électrode métallique et l'électrode de référence dans celui-ci, et on suit, pendant environ quatre heures, sur l'enregistreur, l'évolution de la tension.

2, 22. - *Cas du cuivre et de l'aluminium*

Les résultats obtenus (fig. 7, courbe a pour le cuivre et courbe b pour l'aluminium) montrent qu'il existe deux périodes distinctes dans l'évolution,

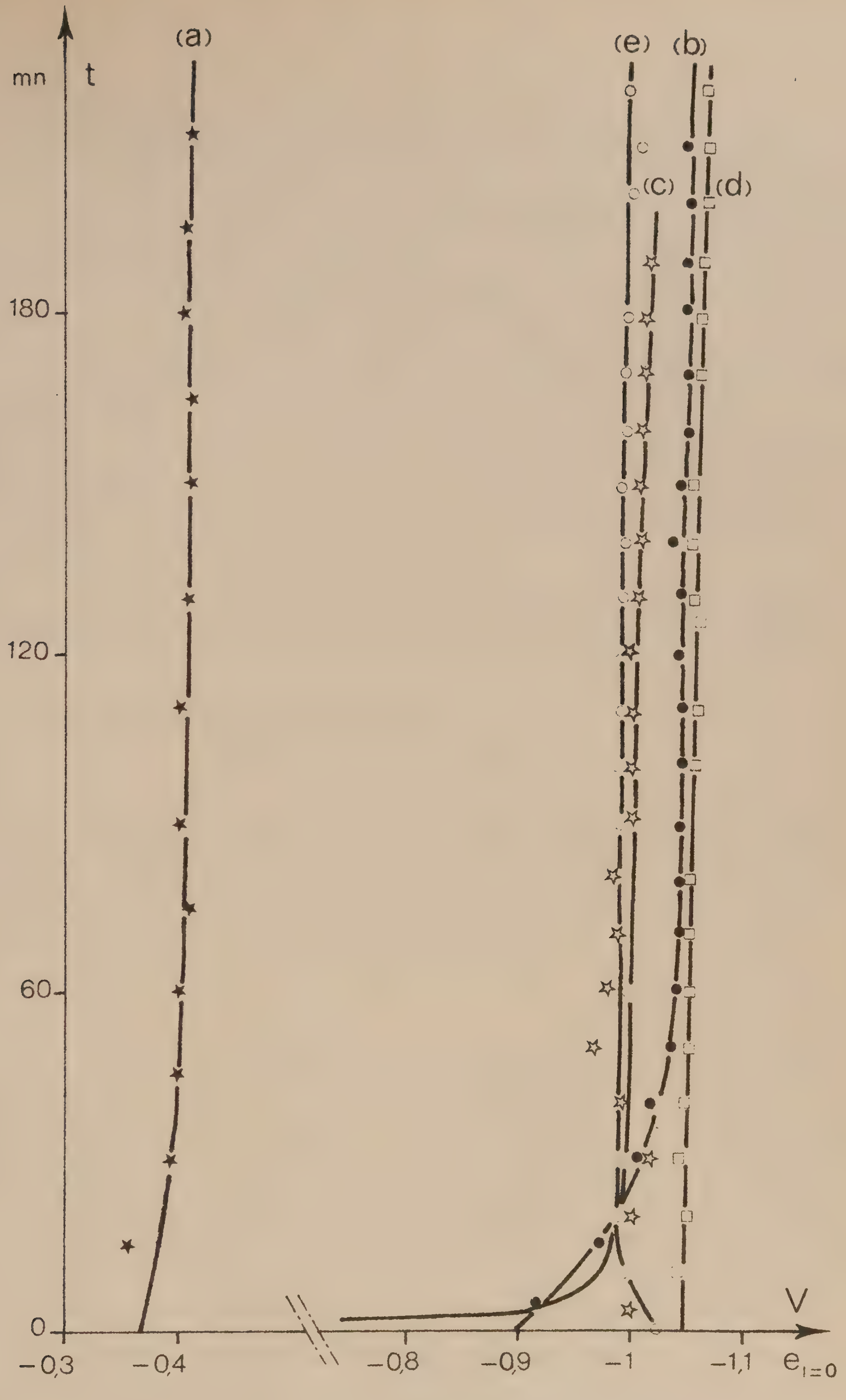


Fig. 7

en fonction du temps, de la tension d'abandon des métaux purs.

- La tension évolue d'abord vers des valeurs plus négatives,
  - de - 0,375 V à - 0,410 V pour le cuivre en une demi-heure environ,
  - et de - 0,9 V à - 1,05 V pour l'aluminium en une heure environ.
- Puis la tension reste stable,
  - - 0,410 V ± 0,010 V pour le cuivre,
  - - 1,050 ± 0,005 V pour l'aluminium.

Dans les deux cas la variation de la masse de l'électrode est négligeable (inférieure à 1 mg soit moins de $4,85.10^{-5}$ $mol.l^{-1}$ $AlCl_4^-$ et $2,36.10^{-7}$ $mol.l^{-1}$ Cu^+ dans la solution). L'analyse du bain par spectrophotométrie d'absorption atomique confirme ce résultat et ne révèle que des quantités de cuivre et d'aluminium plus faibles que la limite inférieure de détection, (moins de $1,3.10^{-4}$ $mol.l^{-1}$ $AlCl_4^-$ et $2,8.10^{-6}$ $mol.l^{-1}$ Cu^+).

Le cuivre comme l'aluminium ne se corrode pas lorsqu'il est immergé dans une solution eutectique pure pendant une période prolongée (4 heures).

2, 23. - *Cas des alliages aluminium-cuivre*

2, 231. - Alliages étudiés

Nous avons utilisé les mêmes alliages (hypereutectique et AU6) que [illegible] retenus pour l'étude du comportement à l'abandon en fonction de la concentration en soluté (§ 2, 122), auxquels nous avons adjoint l'alliage AU4G pour mettre en évidence l'influence d'un deuxième élément d'addition.

2, 232. - Résultats

Les courbes d'évolution de la tension d'abandon en fonction du temps des alliages aluminium-cuivre sont représentées figure 7, courbe c pour l'alliage hypereutectique, courbe d pour AU6 et courbe e pour AU4G. Ces courbes montrent que ces tensions varient comme celles des métaux purs ; dans une première période (90 mn pour l'alliage hypereutectique, 10 mn pour AU6 et AU4G) la tension diminue ; dans une deuxième période, elle garde une valeur sensiblement constante :

$$e_{i = o} = - 0,980 \pm 0,030 \text{ V pour l'alliage hypereutectique}$$

$$e_{i = o} = - 1,000 \pm 0,020 \text{ V pour l'alliage AU6}$$

$$e_{i = o} = - 1,060 \pm 0,030 \text{ V pour l'alliage AU4G}$$

L'analyse de la solution par spectrophotométrie d'absorption atomique

ne révèle la présence dans les trois cas que de traces d'aluminium et de cuivre (7.10^{-5} mol.l^{-1} $AlCl_4^-$ et $1,5.10^{-6}$ mol.l^{-1} Cu^+).

Comme les métaux purs les alliages ne se corrodent pas à l'abandon dans le solvant pur pendant une période de quatre heures ; le magnésium ne semble pas avoir d'influence appréciable sur le comportement à l'abandon des alliages, car l'alliage AU4G ne se différencie pas des autres alliages.

2, 24. - Interprétation des résultats

2, 241. - Période d'évolution de la tension

Dans tous les cas, (électrodes en métal pur ou en alliage) on observe une période pendant laquelle les tensions évoluent vers des valeurs plus négatives. Cette décroissance de la tension peut s'expliquer par la présence d'une couche d'oxygène adsorbée sur l'électrode qui entraîne l'établissement temporaire d'une tension mixte caractéristique des réactions

$$2\ Cu + 1/2\ O_2 \rightarrow 2\ Cu^+ + O^{2-}$$

ou

$$2\ Al + 3/2\ O_2 \rightarrow 2\ Al^{3+} + 3\ O^{2-}$$

Ce couplage conduit en effet à une tension supérieure à la tension d'équilibre thermodynamique caractérisant le métal.

Ainsi des ions Cu^+ ou Al^{3+} apparaissent en solution en quantités croissantes et l'équilibre thermodynamique métal-ion métallique s'établit lorsque le système $2\ O^{2-}/O_2$ n'intervient plus, par suite de la consommation de l'oxygène adsorbé.

2, 242. - Période de tension stable

Lorsque l'équilibre est atteint les valeurs des tensions nous permettent d'estimer les activités de l'aluminium dans les différents alliages. Pour cela nous avons d'abord, à partir des valeurs expérimentales, calculé par application de la loi Nernst (§ 2, 12), la tension $e_{i = o}$ de ces alliages et de l'aluminium pur pour une même solution contenant 10^{-3} mol.l^{-1} $AlCl_4^-$. On trouve les valeurs suivantes :

- 0,929 V (aluminium); - 0,886 V (AU4G)
- 0,864 V (AU6) ; - 0,833 V (hypereutectique)

L'activité de l'aluminium dans un alliage est alors donnée par

$$\frac{RT}{3F} \ln a_{<<Al>>_{Alliage}} = e_{i=o}(Al) - e_{i=o}(Alliage)$$

On trouve les activités suivantes :

1 (aluminium); 0,5 (AU4G)

0,45 (AU6) ; 0,33 (hypereutectique)

il ne peut s'agir que d'un ordre de grandeur car l'erreur relative commise sur chacune de ces activités est importante, les tensions des alliages étant connues à ± 0,030 V.

Pour chaque alliage, l'activité peut être comparée à la concentration superficielle en aluminium que nous assimilerons au pourcentage de la surface totale de l'alliage occupée par les atomes d'aluminium. Nous admettrons, comme TOMASHOV (35), que dans ces conditions le rapport des surfaces actives des éléments composants (cuivre et aluminium) est égal au rapport volumique de ces mêmes éléments dans l'alliage. Ainsi la concentration superficielle en cuivre est égale à

$$S_{Cu}\,\% = V_{Cu}\,\% = \frac{100\, M_{Cu}\, d_{Al}}{M_{Cu}\, d_{Al} + (100 - M_{Cu})\, d_{Cu}}$$

S_{Cu} : Surface occupée par le cuivre dans l'alliage, exprimé en %

M_{Cu} : Pourcentage en masse de l'aluminium dans l'alliage

d_{Cu} : Masse volumique du cuivre = 8,82 g.cm^{-3}

d_{Al} : Masse volumique de l'aluminium = 2,7 g.cm^{-3}

Les concentrations superficielles en cuivre sont

0 (aluminium); 0,011 (AU4G)

0,017 (AU6) ; 0,13 (hypereutectique)

Les alliages utilisés étant des alliages biphasés dans le domaine de concentration en cuivre étudié (§ 1, 141) l'activité de l'aluminium doit avoir une valeur constante inférieure à l'unité. La variation de l'activité que nous constatons (fig. 8) traduit le fait que les alliages ne sont pas encore dans l'état d'équilibre structural en fin d'essai à 450° C.

L'aluminium, composant des alliages, métal le moins noble, ne se dissout pratiquement pas dans l'eutectique LiCl-KCl-NaCl purifié et ne forme donc pas de couple galvanique avec le cuivre.

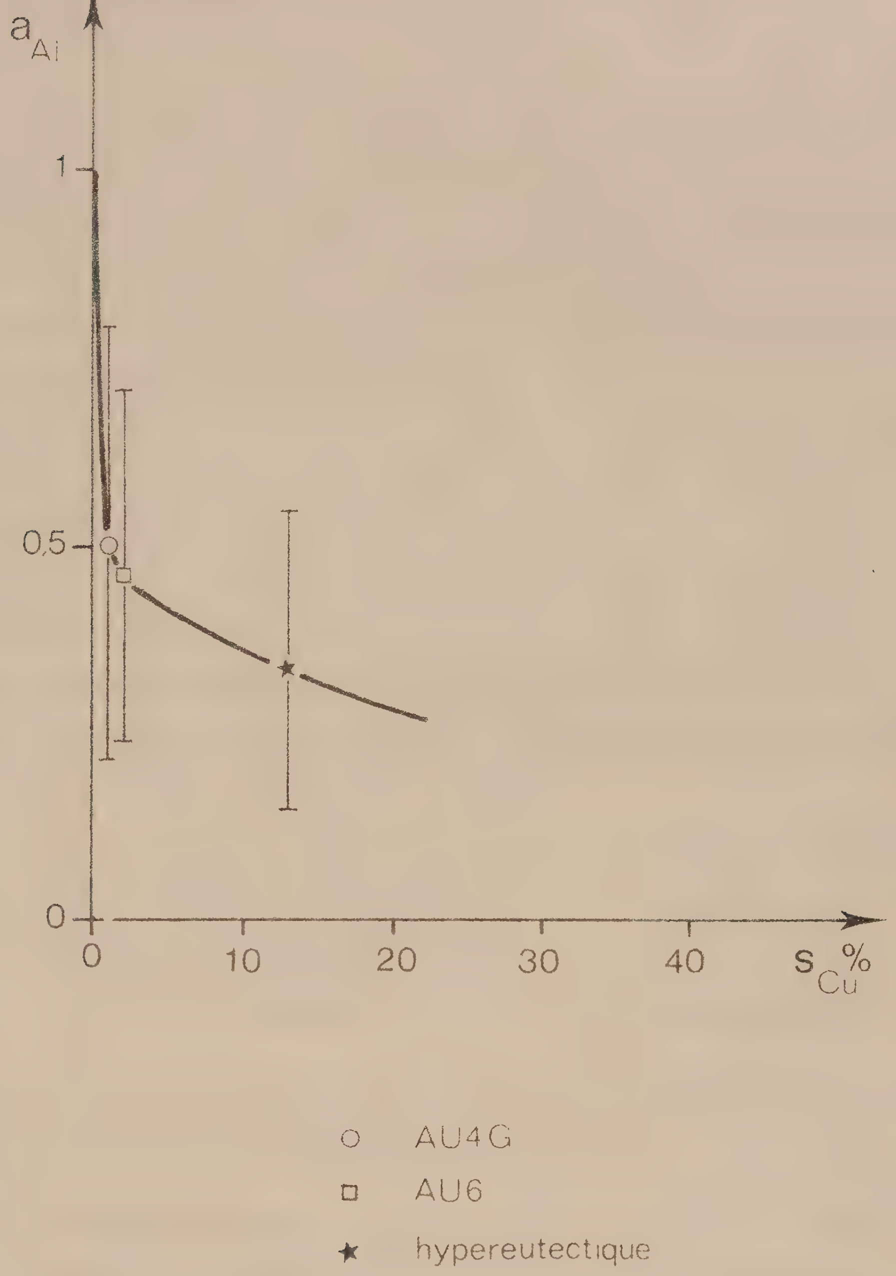


Fig.8

3. *ETUDE QUALITATIVE DE LA CORROSION SOUS POLARISATION PAR VOLTAMMETRIE*

Nous avons utilisé la voltammétrie triangulaire pour étudier le comportement sous polarisation du cuivre et de l'aluminium et celui des alliages aluminium-cuivre, dans le but d'identifier les espèces produites par les réactions de corrosion de ces échantillons soumis à une polarisation.

Au préalable nous avons déterminé par cette méthode le domaine de tension où le solvant n'est pas électroactif.

3, 1. - METHODE VOLTAMMETRIQUE

3, 11. - Principe de la méthode

Cette méthode consiste à imposer à l'électrode de travail, en l'absence d'agitation, un programme de la variation linéaire de la tension e en fonction du temps t :

$$e = e_{t=o} \pm vt$$

$e_{t=o}$ tension initiale

v vitesse de variation de la tension en $V.s^{-1}$

et à examiner la variation résultante de l'intensité I du courant. Pour cela on enregistre sur un oscillographe à mémoire la courbe I (e).

Dans les conditions de diffusion linéaire semi-infinie (36), le courant I varie en fonction du temps de manière différente selon que la réaction électrochimique est réversible ou irréversible et met en cause des espèces Ox et Red solubles ou insolubles (tableau II). Pour une réaction donnée, I passe par un maximum I_p à une tension e_p, ce qui se traduit par un pic sur l'oscillogramme. Les coordonnées caractéristiques des pics (I_p en valeur absolue, e_p en valeur algébrique à 450°C) sont explicitées dans le tableau II.

Pour notre étude nous avons utilisé la voltammétrie à balayage unique ; nous avons fait appel à la voltammétrie à balayages multiples pour obtenir certaines informations complémentaires qui permettrons de confirmer l'identité d'une espèce électroactive.

TABLEAU II

...ctions ...ectrochimiques \ paramètres		I	I_p	e_p v
...$d_s \rightarrow Ox + ne^-$ ...éversible	Ox_{sol}	$K_1 n^{3/2} S D_{Red_s}^{1/2} C_{Red_s} v^{1/2} \phi(t)$	$K'_1 n^{3/2} S D_{Red_s}^{1/2} C_{Red_s} v^{1/2}$	$e_{pa} = e_{1/2} + \frac{0,0686}{n}$
	Ox_{ins}			$e_{pa} = e_{i=o} + \frac{0,0535}{n}$
...$x_s \rightarrow Red + ne^-$ ...éversible	Red_{sol}	$K_1 n^{3/2} S D_{Ox_s}^{1/2} C_{Ox_s} v^{1/2} \phi(t)$	$K'_1 n^{3/2} S D_{Ox_s}^{1/2} C_{Ox_s} v^{1/2}$	$e_{pc} = e_{1/2} - \frac{0,0686}{n}$
	Red_{ins}			$e_{pc} = e_{i=o} - \frac{0,0535}{n}$
$Red_s \rightarrow Ox + ne^-$ irréversible		$K'_2 (\alpha n)^{1/2} S D_{Red_s}^{1/2} C_{Red_s} v^{1/2} f(e)$	$K'_2 (\alpha n)^{1/2} S D_{Red_s}^{1/2} C_{Red_s} v^{1/2}$	e_p (V)

I : Intensité du courant
I_p : Intensité de pic
} en valeur absolue

e_p : tension de pic { e_{pa} tension du pic anodique ; e_{pc} tension du pic cathodique
$e_p(v)$: tension de pic fonction de la vitesse v
$e_{i=o}$: tension d'équilibre
$e_{1/2}$: tension de demi-vague polarographique
} en valeur algébrique

v : vitesse de variation de la tension

$\phi(t)$: fonction complexe de la variable $K \frac{nF}{RT} vT$

f (e) : fonction de la tension e dépendant de αn

D_{Red_s} : coefficient de diffusion de l'espèce Red_s

D_{Ox_s} : coefficient de diffusion de l'espèce Ox_s

C_{Red_s} : concentration globale à l'électrode de l'espèce Red_s

C_{Ox_s} : concentration globale à l'électrode de l'espèce Ox_s

n : nombre d'électrons échangés

α : coefficient de transfert de la réaction électrochimique considérée

S : surface électroactive de l'électrode

K, K_1, K_2, K'_1, K'_2 : termes constants indépendants de v et de t

3, 12. - Exploitation de la méthode ; cause d'erreur

Nous avons exploité la méthode voltammétrique dans un but d'identification qualitative des espèces. La variation des paramètres C_{Ox_s} ou C_{Red_s} et v modifie les coordonnées I_p, e_p et fournit des renseignements sur l'état physique (soluble ou insoluble) de l'espèce électroactive produite par la réaction électrochimique

Quatre causes principales d'erreur peuvent fausser l'interprétation des oscillogrammes : diffusion cylindrique, courant capacitif, chute ohmique, superposition des pics. Pour limiter l'influence de la diffusion cylindrique, il faut augmenter la vitesse de balayage. Le courant capacitif I_c est tel que :
$\frac{I_c}{I_p} = \frac{kv^{1/2}}{C}$, k terme constant qui dépend de la nature de l'espèce formée (37) ;
on peut diminuer sa valeur par un choix adéquat du rapport $\frac{v^{1/2}}{C}$. Si on désigne par I_F le courant faradique, la chute ohmique est égale à $R(I_F + I_c)$. Lorsque I_F atteint une valeur voisine de celle, I_p , correspondant au pic, I_F croît avec la vitesse debalayage (tableau II) ; la tension de pic observée e est alors supérieure à la tension e_p caractérisant la réaction électrochimique (tableau II) ; une diminution de la vitesse de balayage réduit l'influence de la chute ohmique. Lorsque deux pics se produisent à des tensions voisines il est difficile de préciser les coordonnées de chaque pic ; pour mieux séparer les pics il faut augmenter la vitesse de balayage (36).

Ainsi dans chaque manipulation la recherche de la vitesse de balayage la plus appropriée est donc nécessaire.

3, 13. - Mise en oeuvre expérimentale

On effectue la purification du solvant (§ 1, 122) et on réalise le montage électronique (§ 1, 145). Les électrodes de travail utilisées sont, pour cette étude, soit des électrodes métalliques de cuivre ou d'aluminium (fil de 1 mm de diamètre), soit des électrodes inertes en carbone vitreux (tige de 2 mm de diamètre). Elles sont immergées dans la solution sur une hauteur de 2 mm environ, afin que la surface électroactive soit la plus faible possible (0,01 à 0,05 cm^2).

Toutes les tensions sont rapportées à l'électrode de référence (§ 1, 144).

Avant d'appliquer le programme de tension à l'électrode de travail, on relève la tension $e_{I = o}$ sous courant nul. Ensuite on recherche la vitesse

de balayage appropriée à l'étude d'un pic particulier, en faisant varier cette vitesse dans un rapport d'au moins 10^2 . On retient l'oscillogramme sur lequel le pic considéré est le plus acéré et caractérisé par l'intensité la plus grande possible.

3, 14. - Notation employée sur les oscillogrammes

Sur tous les oscillogrammes sont figurées :

- par deux tirets verticaux placés sur les bords horizontaux du cadre, l'abscisse correspondant à la tension de l'électrode de référence prise comme origine des tensions e = o.

- par deux tirets horizontaux placés sur les bords verticaux du cadre, l'ordonnée I = o.

- par un tiret vertical ayant pour origine un point de la courbe I (e), l'abscisse $e_{i\,=\,o}$ de la tension d'équilibre.

Les échelles (en valeur algébrique pour les tensions, en valeur relative pour les courants) sont portées sur chaque oscillogramme.

3, 2. - DOMAINE D'ELECTROACTIVITE DU SOLVANT

Nous avons vérifié l'état de pureté du solvant lorsque celui-ci, après avoir subi la purification (§ 1, 122) est maintenu sous balayage d'argon dans la cellule d'électrolyse. Pour cela, nous avons appliqué à une électrode inerte de carbone vitreux (S = 0,136 cm^2) un balayage triangulaire de tension (+ 0,340 V → ∓ 1,140 V → - 1,610 V → + 0,340 V) à la vitesse de 0,33 $V.s^{-1}$.

La courbe I (e) (fig. 9a) présente deux pics limitant le domaine d'activité : l'un à + 1,09 V correspondant à l'oxydation des ions chlorures ($e°_{2Cl^-/Cl_2}$ = +1,165 V d'après (1)), l'autre à - 1,41 V correspondant à la réduction des ions Mg^{2+} ($e°_{Mg/Mg^{2+}}$ = - 1,8 V d'après (1)).

A l'intérieur de ce domaine, on remarque un faible pic cathodique C_1 à - 0,66 V correspondant à un courant de pic I_p de l'ordre de $5.10^{-4} A.cm^{-2}$.

Si on fait passer l'argon dans un barboteur placé en amont de la cellule et contenant de l'eau portée à l'ébullition, on constate (fig. 9b) qu'il y a augmentation de l'intensité du pic C_1 (I_p = $2,5.10^{-3} A.cm^{-2}$). Simultanément il apparaît le pic d'oxydation A_1 qui est associé à ce pic de réduction C_1. Ces pics caractérisent la réaction réversible d'oxydation de l'eau :

$$OH^- + e^- \rightleftarrows O^{2-} + H_2 \uparrow$$

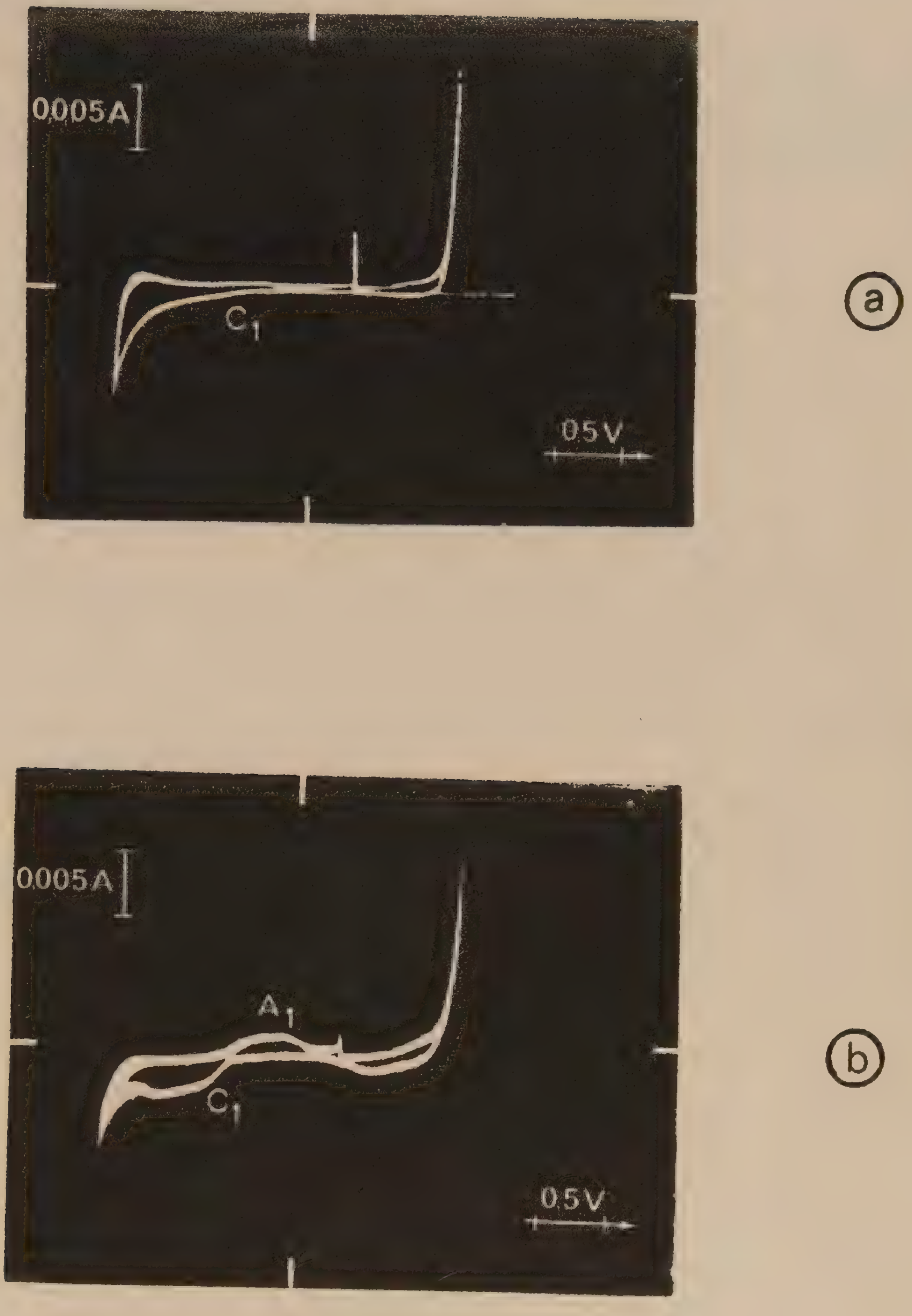


Fig. 9

L'oxydation des ions O^{2-} en oxygène ($2\ O^{2-} \rightleftarrows O_2^{\uparrow} + 4\ e^-$) ne peut être observée sur les courbes, car la tension correspondante, $e°_{2O^{2-}O_2} = +\ 0{,}9$ V est trop proche de celle du chlore.

La présence du pic de réduction de l'eau sur l'oscillogramme du solvant (fig. 9a) montre qu'après traitement la déshydratation de l'eutectique par le chlorure d'hydrogène (§ 1, 122) n'est pas totale. Toutefois le courant résiduel très faible, n'est en général pas gênant.

3, 3. - COMPORTEMENT DES ELECTRODES DE METAL PUR DANS LE SOLVANT

3, 31. - Cas du cuivre

3, 311. - Voltammétrie dans le solvant purifié

Une électrode de cuivre dont la tension d'abandon mesurée est $e_{i\ =\ o} = -\ 0{,}410$ V est soumise à un balayage de tension d'abord anodique, puis cathodique - 0,410 V → + 0,500 V → - 2,750 V → - 0,410 V (fig. 10a). Le courant anodique croît très rapidement et il n'apparaît pas de courant limite de dissolution dans le domaine étudié.

Au cours de la réduction, il apparaît trois pics C_2, C_3 et C_4 qui commencent respectivement à - 0,25 V, - 0,4 V et - 0,97 V, sauf lorsque le nombre de coulombs oxydants est trop faible (fig. 10b) cas où subsistent seuls les pics C_2 et C_4. Si on augmente la vitesse de balayage, la tension du pic C_2 ne varie pas, alors que celle du pic C_3 évolue vers des valeurs plus négatives dans le sens fléché sur les courbes (fig. 10c).

3, 312. - Voltammétrie dans le solvant contenant du chlorure cupreux

Dans le solvant contenant 8.10^{-2} mol.l^{-1} de chlorure cupreux, l'intensité du pic C_3 diminue jusqu'à s'annuler quand on augmente la vitesse de balayage, c'est-à-dire lorsque les quantités d'électricité mises en jeu diminuent (fig. 11a), ou encore quand on commence le balayage par la zone cathodique (fig. 11b). Simultanément il apparaît le pic anodique A_2 de passivation (fig. 11a) qui s'accentue lorsque la concentration en chlorure cupreux augmente ($C_{Cu^+} \simeq 3\ 10^{-1}$ mol.l^{-1}) (fig. 11c).

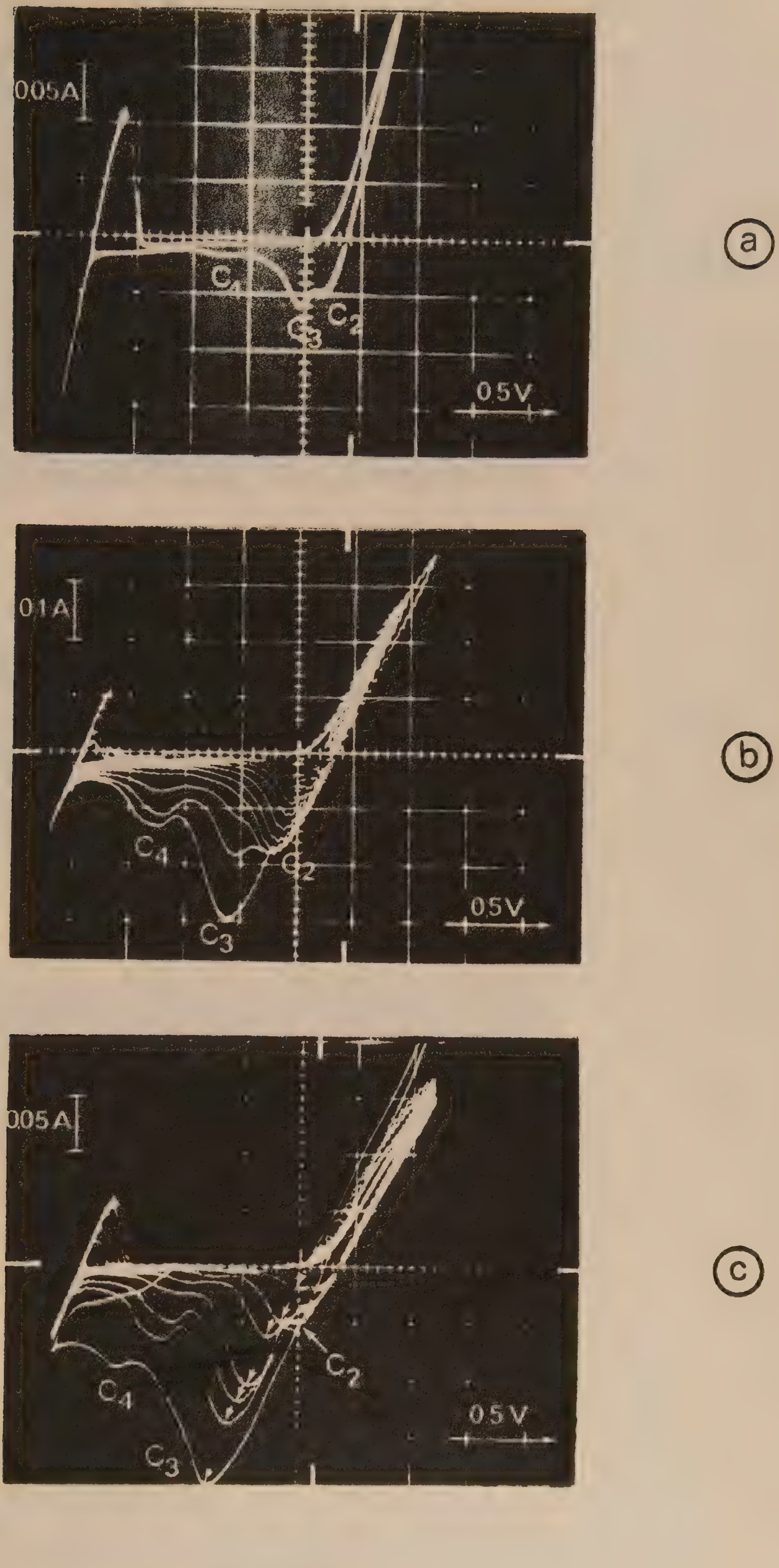


Fig.10

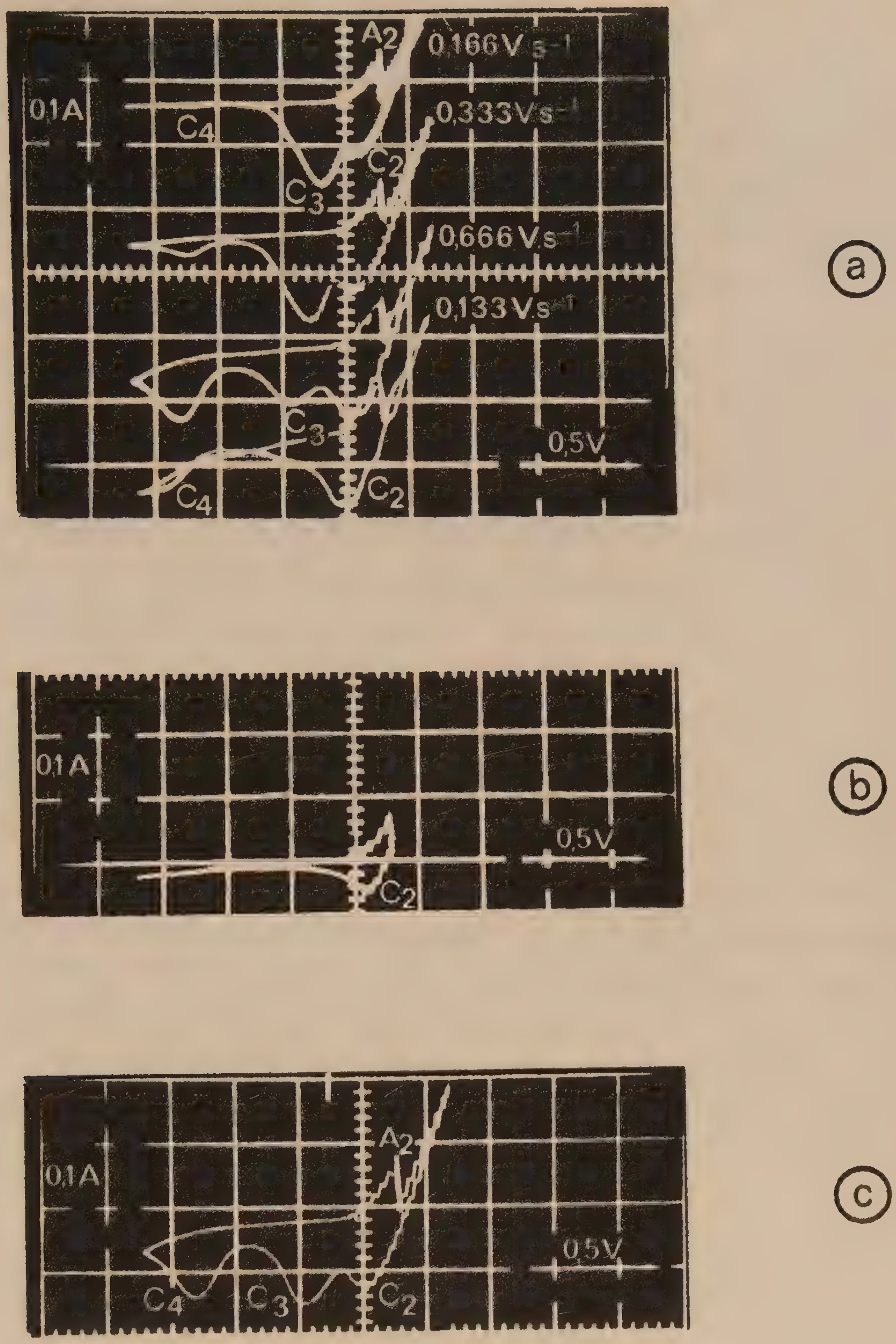

A2
0,166 V s-1
0,1 A
0,333 V s-1
C4
C2
C3
0,666 V s-1
0,133 V s-1
C3
0,5V
C4
C2
a
0,1 A
0,5V
C2
b
A2
0,1 A
0,5V
C4
C3
C2
c

Fig. 11

3, 313. - Identification des espèces

Le pic C_4 de faible amplitude est dû à la réduction de l'eau déjà observée dans le domaine d'électroactivité du solvant (pic C_1, fig. 9a).

Dans l'eutectique sans addition, il n'apparaît qu'une seule espèce au cours de la réaction d'oxydation du cuivre métallique (courbe de dissolution monotone). Nécessairement le pic C_2 et le pic C_3 sont liés à la réduction de cette espèce.

Le pic C_2 correspond à une réaction réversible (tension e_p indépendante de la vitesse de balayage (tableau II) alors que le pic C_3 correspond à une réaction : irréversible (tension e_p fonction de la vitesse de balayage, tableau II). Le pic C_2 reste présent quelle que soit la quantité d'électricité mise en jeu, sa tension à - 0,25 V à laquelle commence la réduction, est peu différente de la tension normale e° = - 0,12 V du système Cu/Cu^+ (1). Il doit donc être attribué à la réaction :

$$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$$

Le pic C_3 fait encore intervenir l'espèce Cu (I). Il n'apparaît que lorsque la quantité d'ions Cu^+ formés par oxydation est suffisante : la concentration en espèce Cu (I) à l'électrode est alors supérieure à la limite de solubilité du chlorure cupreux, vraisemblablement engagé sous forme de complexe chlorocuprate (I), celui-ci précipite sur l'électrode. La réduction de l'espèce Cu (I) dans ces conditions est irréversible.

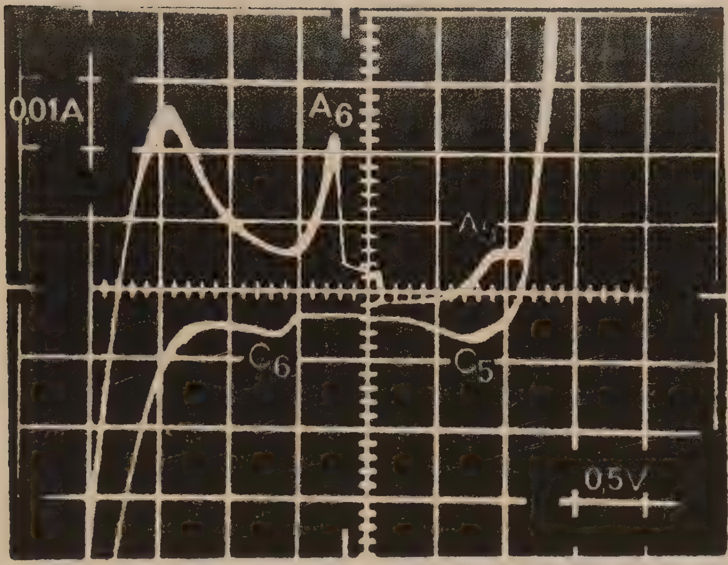
C'est la formation de cette couche de chlorocuprate (I) qui permet d'expliquer également le pic A_2 de passivation observé lors des balayages anodiques dans le solvant contenant du chlorure cupreux.

3, 314. - Recherche de l'espèce Cu (II)

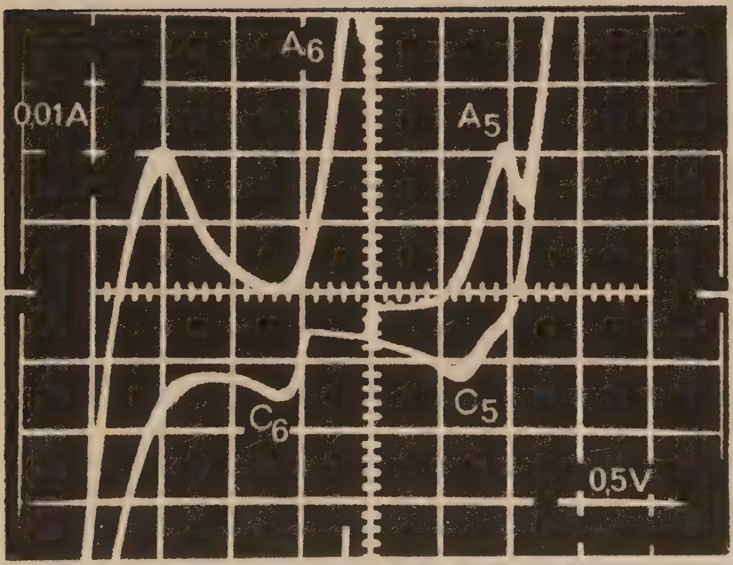
La réaction d'oxydation des espèces Cu^+ selon :

$$Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e^-$$

n'est pas décelable lorsqu'on oxyde une électrode de cuivre. Nous avons recherché si cette réaction pouvait avoir lieu dans l'eutectique additionné de chlorure cupreux ($C_{Cu^+} = 8.10^{-2}$ mol.l^{-1}) sur électrode de carbone vitreux. Lorsqu'on effectue un balayage triangulaire unique, d'abord anodique puis cathodique (+ 0,160 V → + 1,160 V → - 1,85 V → + 0,160 V) (fig. 12a), on observe à l'intérieur du domaine utilisable du solvant deux pics d'oxydation, A_5 à e_{pa} = + 0,76 V,



(a)



(b)

Fig. 12

A_6 à e_{pa} = - 0,25 V, ainsi que leurs homologues C_5 et C_6 en réduction. Un balayage triangulaire répétitif augmente l'intensité du pic A_5 qui est donc directement lié aux produits d'oxydation fournis par A_6. L'intensité du pic A_5 varie sensiblement de façon proportionnelle à la concentration en chlorure cupreux (fig. 12b). La tension e_{pc} = - 0,25 V du pic C_6, est égale à celle du pic C_2 (fig. 10a) et correspond donc à la réduction des ions Cu^+, le couple de pics A_6-C_6 est caractéristique de la réaction réversible :

$$Cu \rightleftarrows Cu^+ + e^-$$

L'intensité du pic A_5 est sensible à la concentration en ions Cu^+ soit présents dans la solution, soit apparus au cours de la réaction responsable du pic A_6 ; ce pic A_5 représente donc l'oxydation des ions Cu^+ (tableau II) selon $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e^-$; ceci est confirmé par la valeur de la tension normale du système Cu^+/Cu^{2+} , e° = + 0,9 V (1), proche de la tension du couple de pics A_5 - C_5 (+ 0,76 V).

3, 315. - Conclusion

Dans l'eutectique LiCl-KCl-NaCl fondu, la corrosion sous polarisation du cuivre métallique conduit à l'apparition d'ions Cu^+ selon :

$$Cu \rightarrow Cu^+ + e^- \qquad [3]$$

Lorsque la concentration en ions Cu^+ est élevée, ceux-ci forment à l'électrode un complexe qui précipite. Dans le domaine de tension étudié, on n'observe pas le cuivre divalent par polarisation anodique du cuivre métallique.

3, 32. - Cas de l'aluminium

3, 321. - Voltammétrie dans le solvant purifié

Nous avons soumis une électrode d'aluminium ($e_{i=o}$ = - 1,030 V) à un balayage de tension (- 1,030 V → + 0,8 V → - 1,030 V) (fig. 13a). Le courant anodique croît, puis présente un palier entre - 0,4 V et + 0,03 V dû à la diminution du courant de corrosion qui indique une faible passivation ; à partir de + 0,03 V le courant croît à nouveau mais de manière irrégulière.

Lorsqu'on étend le balayage à la zone cathodique (- 1,030 V → + 1,030 V → - 3,030 V → - 1,030 V) (fig. 13b) on observe un seul

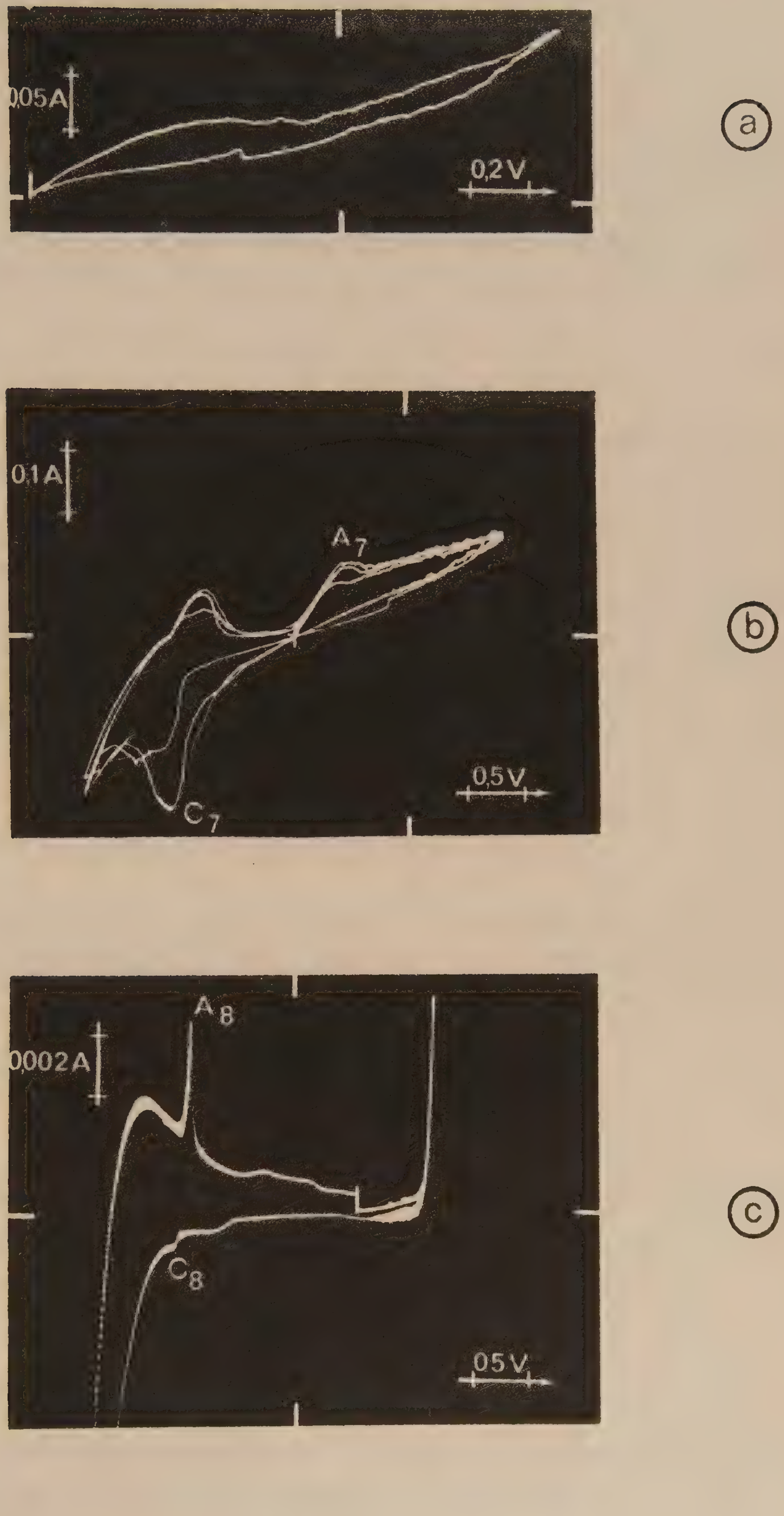


Fig.13

pic de réduction C_7 qui commence à une tension de - 1,5 V, avant la réduction des ions du magnésium qui commence à - 1,8 V.

3, 322. - Identification des espèces

Avant le palier, la courbe de dissolution de l'aluminium métallique est monotone, et correspond donc à l'apparition d'une seule espèce oxydée en solution. Nous admettrons et vérifierons par des mesures coulométriques que c'est l'espèce Al(III) la plus stable qui se forme par oxydation selon :

$$Al \rightarrow Al^{3+} + 3\ e^-$$

Les oscillations observées après le palier de passivation font penser qu'il se produit un dégagement gazeux ; ce dégagement gazeux est d'ailleurs visible à la surface de l'électrode quand elle est soumise à une polarisation anodique comprise entre - 1,030 V et + 1V pendant environ 2 heures ($I \sim 0,5$ A). Le gaz se forme simultanément à la dissolution de l'aluminium de l'électrode. La tension à partir de laquelle se produit le dégagement gazeux est très éloignée de la tension d'oxydation des ions chlorures du bain, égale à + 1,19 V (§ 3, 2) ; l'intervention du chlore est à exclure, il s'agit du composé $AlCl_3$ qui se forme par la réaction :

$$Al^{3+} + 3\ Cl^- \rightarrow AlCl_3$$

Ce composé est peu soluble dans un solvant contenant des ions lithium (25) ce qui explique la présence du palier de passivation ; la solubilisation de $AlCl_3$ dans un excès de chlorures alcalins forme le complexe tétrachloroaluminate (III) par la réaction :

$$AlCl_3 + Cl^- \rightarrow AlCl_4^-$$

Le pic C_7 est à attribuer à la réduction des ions tétrachloroaluminate (III) formés lors de l'oxydation de l'aluminium selon la réaction :

$$AlCl_4^- + 3\ e^- \rightarrow Al + 4\ Cl^-$$

3, 323. - Recherche de l'espèce Al(I)

Nous avons recherché dans le domaine d'électroactivité, si des réactions mettant en jeu des degrés d'oxydation intermédiaires de l'aluminium étaient

possibles ; à l'aide d'une électrode inerte en carbone vitreux. Dans la solution eutectique additionnée de $AlCl_3$ ($C_{Al^{3+}}$ = 3,8 10^{-1} mol.l^{-1}) une électrode de carbone vitreux ($e_{I=o}$ = + 0,540 V) est soumise à un balayage triangulaire (+ 0,540 V → + 1,25 V → - 2,0 V → + 0,540V) (fig. 13c). On observe à l'intérieur du domaine d'électroactivité du solvant deux pics : l'un C_8 en réduction, puis son homologue A_8 en oxydation ; la tension de ces deux pics est égale à - 0,96 V.

L'intensité de chacun de ces pics est proportionnelle à la quantité de $AlCl_3$ introduite dans la solution. Ces pics correspondent à la réaction réversible : (tableau II) faisant intervenir $AlCl_4^-$ espèce trivalente la plus stable dans le solvant (§ 2, 113) :

$$Al + 4\ Cl^- \rightleftarrows AlCl_4^- + 3e^-$$

3, 324. - Conclusion

La corrosion sous polarisation de l'aluminium conduit dans le domaine d'électroactivité du solvant à la formation d'une espèce stable $AlCl_4^-$ provenant de la solvatation de l'espèce trivalente Al^{3+}.

3, 33. - Cas des alliages

3, 331. - Conditions expérimentales de la voltammétrie

Nous avons d'abord soumis à une polarisation anodique de courte durée (30 mn, e = + 0,4 V), dans le solvant purifié, une électrode en alliage hypereutectique la plus riche en cuivre : ces conditions correspondent au cas où la dissolution du cuivre est la plus probable. Nous avons recherché dans la solution ainsi obtenue les espèces électroactives résultant de cette corrosion. Nous avons effectué un balayage triangulaire (- 0,230 V → + 1,670 V → - 1,75 V → - 0,23 V) de la tension appliquée à une électrode de carbone vitreux à la vitesse de 0,33 V.s^{-1}. Après quelques balayages en tension, l'électrode en carbone vitreux prend à l'équilibre une tension $e_{I=o}$ = - 0,23 V, voisine de celle du système Cu/Cu^+ et on observe un dépôt de cuivre sur l'électrode. La courbe I(e) (fig. 14a) fait apparaître trois pics en oxydation A_9, A_{10}, A_{11} et leurs homologues C_9, C_{10}, C_{11} en réduction ; on note que les trois systèmes réactionnels mis en cause sont réversibles, ils sont caractérisés par les tensions respectives : - 0,23 V pour $A_9 - C_9$, + 0,87 V pour $A_{10} - C_{10}$, - 0,93 V pour $A_{11} - C_{11}$.

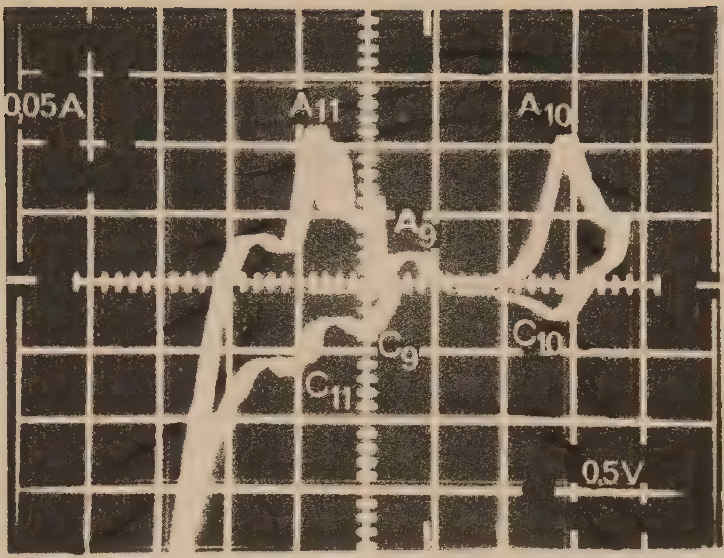


Fig.14

3, 332. - Identification des espèces

D'après les résultats précédents, A_9 correspond au système Cu/Cu^+ (§ 3, 313) ; A_{10} au système Cu^+/Cu^{2+} (§ 3,314) et A_{11} au système $Al/AlCl_4^-$ (§ 3,322). Les réactions réversibles responsables de ces pics sont les suivantes :

$$A_9 \ : Cu \rightleftarrows Cu^+ + e^-$$

$$A_{10} : Cu^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + e^-$$

$$A_{11} : Al + 4\ Cl^- \rightleftarrows AlCl_4^- + 3\ e^-$$

3, 333. - Conclusion

D'après cette étude la corrosion des alliages fait apparaître en solution les mêmes espèces Cu^+ et $AlCl_4^-$ que celles issues de la corrosion des constituants.(§ 3, 314).

4. ETUDE QUANTITATIVE DE LA CORROSION SOUS POLARISATION PAR COULOMETRIE POTENTIOSTATIQUE

Pour confirmer et compléter quantitativement les résultats obtenus par voltammétrie, nous avons poursuivi l'étude de la corrosion sous polarisation, des électrodes métalliques en présence du solvant pur par l'emploi de la méthode coulométrique.

Nous avons d'abord tracé les courbes de polarisation anodique pour chaque métal et l'alliage eutectique. Ensuite, à l'aide de la coulométrie, nous avons recherché le nombre n d'électrons échangés au cours de la réaction globale de corrosion ; enfin nous avons confronté les résultats obtenus avec ceux relatifs à la dissolution anodique des alliages.

4, 1. - UTILISATION DE LA COULOMETRIE EN CORROSION

4, 11. - But de la méthode

Dans le cas de la dissolution d'un métal ou d'un alliage, les méthodes d'analyse décrites (§ 1, 2) permettent de déterminer la masse Δm de métal oxydé lorsque l'électrode est à l'abandon ou soumise à une polarisation anodique.

Si la réaction électrochimique qui a lieu à l'électrode au cours de la polarisation anodique est unique, la mesure de la quantité d'électricité Q mise en jeu fournit le nombre n d'électrons échangés, par application de la loi de FARADAY:

$n = \frac{A}{\Delta m} \frac{Q}{F}$ (A masse atomique du métal M exprimée dans la même unité que Δm, F le Faraday égal à 96 500 Cb. La voltammétrie nous ayant préalablement indiqué le degré d'oxydation des espèces stables issues de la corrosion (chap. 3), on peut confirmer de façon quantitative l'exactitude de la réaction de corrosion envisagée.

Si deux réactions électrochimiques ont lieu simultanément à l'anode (cas des alliages) la diminution de masse de l'électrode caractérise la corrosion globale. Connaissant le nombre d'électrons échangés dans les réactions d'oxydation de chaque constituant, la mesure de la quantité d'électricité Q permet d'évaluer les courants partiels correspondants ; on obtient ainsi un

renseignement quantitatif sur la cinétique de corrosion de chaque constituant dans l'alliage.

Enfin, dans le cas de réactions plus complexes (formation de couche peu soluble à l'électrode), une analyse de la composition de celle-ci est néssaire pour établir de bilan faradique de la réaction de corrosion par coulométrie ; c'est pourquoi notre étude par coulométrie a porté sur le domaine de tension où n'apparaissent pas les phénomènes de passivation.

4, 12. - Conditions d'application de la coulométrie

L'électrolyse peut être réalisée, soit à intensité constante, soit à tension constante.

En régime intentiostatique, la tension prise par l'électrode est :

$$e = e_{i = o} + \eta \ (I)$$

I étant imposé, η (I) est sensiblement constant. Comme la concentration en ions (M^{n+}) augmente par suite de la réaction d'oxydation, la tension d'équilibre thermodynamique $e_{i = o} = e^{o}_{M/M^{n+}} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$ augmente ainsi que la tension e. On peut alors atteindre la tension d'oxydation d'une autre espèce, issue du solvant par exemple : le calcul de n fournira une valeur erronée, dans ce cas.

En régime potentiostatique, cette erreur est éliminée. On impose à l'électrode, une tension fixe telle que $e = e_{i = o} + \eta \ (I)$; au cours de l'oxydation la concentration en ions métalliques M^{n+} augmente. Pour maintenir e constant, c'est le terme η (I) qui doit diminuer ; I décroît jusqu'à s'annuler.

L'électrolyse à tension d'électrode constante est donc celle qui s'impose pour étudier une réaction de corrosion déterminée.

4, 13. - Mise en oeuvre expérimentale

4, 131. - Séparation de l'anolyte et du catholyte

Pour déterminer m, nous avons d'une part mesuré m_1 et m_2 (§ 1, 21), d'autre part, dosé la totalité des ions métalliques m_3 provenant de la dissolution (§ 1, 22) ; pour éviter que ces ions ne soient réduits à la cathode, il est nécessaire de séparer le catholyte de l'anolyte par une paroi S (fig. 2).

La paroi de séparation que nous avons utilisée dans la cellule de mesure (§ 1, 13, fig. 2) est : soit une paroi non poreuse conductrice en $\beta - Al_2O_3$ (qualité ELECTROREFRACTAIRE Jargal M") soit une paroi en verre fritté

(40 mm de diamètre) de porosité 1.

$\beta - Al_2O_3$ n'est pas une simple variation cristallographique de $\alpha - Al_2O_3$ mais couvre un large domaine de composés non stoéchiométriques de formule empirique Na_2O, x Al_2O_3 (5<x<11) ; le cristal est constitué par des couches de spinelle alternant avec des couches peu compactes contenant des ions oxydes immobiles et des ions du sodium qui peuvent se déplacer librement et assurent donc la conduction électrique (38, 39). Des mesures de conductivité (39) ont montré que la présence d'ions Na^+ dans le bain d'électrolyse diminue la résistance électrique de cette paroi, ce qui confirme le rôle joué par ces ions dans le mécanisme de conduction de $\beta - Al_2O_3$; cette paroi présente une bonne résistance chimique (40), au-dessous de 600°C, à l'attaque par les métaux alcalins formés à la cathode, durant les coulométries.

L'analyse du catholyte nous a montré que la quentité d'espèces métalliques provenant de l'oxydation anodique du cuivre et de l'aluminium et diffusant au travers de la paroi $\beta - Al_2O_3$ ne dépasse pas quelques centièmes pour cent, ce qui est en accord avec les travaux de Y.F. YAO et J.T. KURMER (38).

Mais le mode de conduction de $\beta - Al_2O_3$ fait que cette paroi n'est plus utilisable aux fortes densités de courant ($\sim$ 2 $A.cm^{-2}$). Nous l'avons remplacée par une paroi en verre fritté de porosité 1 ; celle-ci n'interdit pas totalement de passage des espèces métalliques de l'anolyte au catholyte. Nous avons ainsi constaté qu'après deux heures de fonctionnement, 3 % d'ions métalliques de l'anolyte avaient migré dans le catholyte. Après trois heures d'utilisation, la paroi noircit et se détache de son support de verre pyrex par suite de l'attaque chimique par les métaux alcalins libérés à la cathode.

4, 132. - Mode opératoire

On emploi la cellule représentée figure 2 et le montage déjà décrit (§ 1, 45, fig. 4a). L'anode constituée par le métal étudié est soumise à une tension constante, pendant un laps de temps déterminé, dans le solvant pur ; comme pour la voltammétrie, toutes les tensions sont repérées par rapport à l'électrode de référence (§ 1, 44).

A la fin de la manipulation, on retire l'anode pour la peser et on dose l'anolyte après refroidissement (§ 1, 21). La quantité totale d'électricité qui a traversé la cellule pendant l'électrolyse est affichée sur le cadran de l'intégrateur I.

Les courbes de polarisation obtenues par la méthode voltammétrique (§ 3, 2) ne peuvent pas être exploitées quantitativement par suite de l'importance

de la chute ohmique aux grandes vitesses de balayage. De plus la surface des électrodes au cours de cette étude est variable, les densités de courant sont donc mal définies. En conséquence, nous avons, préalablement à toute étude coulométrique, tracé les courbes de polarisation anodique des métaux purs et de l'alliage eutectique avec des électrodes de surface géométrique bien définie (0,283 cm^2) et une vitesse de balayage en tension faible ($1,66.10^{-3}$ $V.s^{-1}$).

4, 14. - Précision de la méthode : erreur effectuée sur n

L'erreur commise sur n, déterminée par application de la loi de Faraday est :

$$\frac{d\, n_{\Delta m}}{n_{\Delta m}} = \frac{d\,\Delta m}{\Delta m} + \frac{dQ}{Q}$$

ou

$$\frac{d\, n_{m_3}}{n_{m_3}} = \frac{dm_3}{m_3} + \frac{dQ}{Q}$$

L'emploi d'un coulomètre électronique I (fig. 4a) permet une mesure de Q à ± 1 Cb près ; l'erreur $\frac{dQ}{Q}$ est négligeable dès que Q atteint 1000 Cb. L'erreur relative commise sur n est donc égale :

- soit à $\frac{d\Delta m}{\Delta m}$, erreur commise au cours de la pesée, environ 8 à 10 % (§ 1, 23).

- soit à $\frac{dm_3}{m_3}$. Lorsque la paroi S est totalement imperméable aux espèces oxydées (paroi en β-Al_2O_3) l'erreur est égale à celle effectuée au cours du dosage (8 - 10 %, § 1, 23). Quand la paroi n'est pas totalement efficace (paroi en verre fritté) cette erreur atteint 10 % ; elle augmente avec la durée de l'essai car la concentration en ions métalliques croît dans l'anolyte et la participation de l'espèce à la migration devient plus importante.

4, 2. - ETUDE COULOMETRIQUE DE LA CORROSION DES METAUX PURS

4, 21. - Cas du cuivre

4, 211. - Courbe de polarisation anodique du cuivre

La courbe de polarisation anodique e (I) (fig. 15, courbe a) a été tracée en faisant croître la tension de $e_{i=o}$ = - 0,375 V (§ 2, 22) à

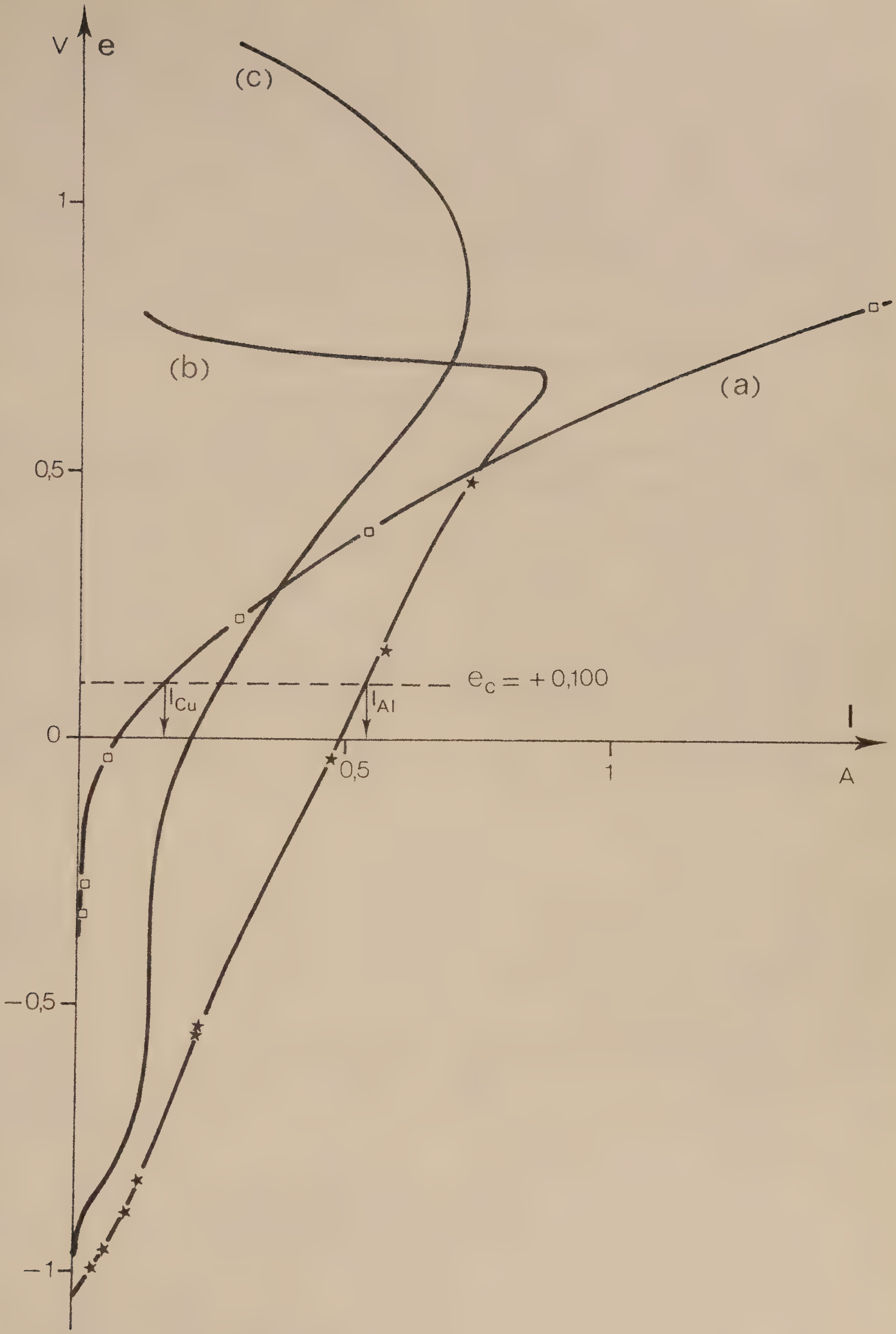


Fig.15

e = + 0,85 V. Sur cette courbe on note une augmentation continue du courant : dans ce domaine de tension la passivation anodique du cuivre n'apparaît pas encore en raison de la faible vitesse de balayage ($1{,}33.10^{-3}$ $V.s^{-1}$). Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude voltammétrique (§ 3, 31 et fig. 10a). Il ne se produit que la dissolution du cuivre donnant des ions cupreux en solution. Nous allons le vérifier quantitativement par l'étude coulométrique effectuée en différents points représentés par des carrés sur la courbe e (Ī) (fig. 15, courbe a).

4, 212. - Etude coulométrique potentiostatique

Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus pour différentes tensions e et différentes quantités totales d'électricité Q_T sont rassemblés dans le tableau III.

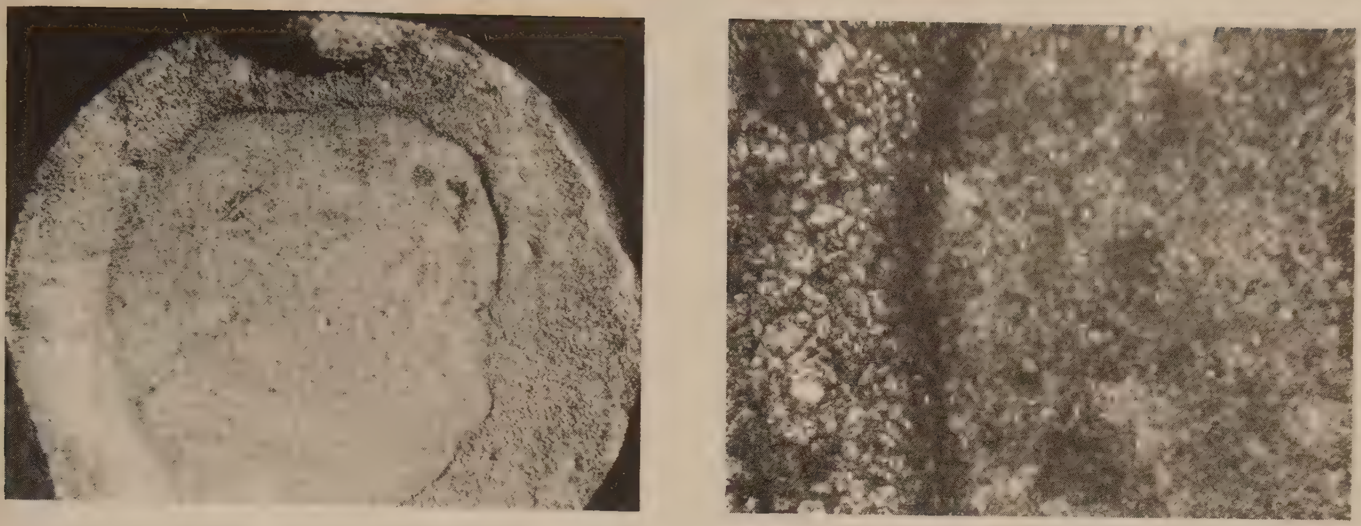
TABLEAU III

e V	Paroi	Q_T Cb	$\Delta m = m_1 - m_2$ mg	$n_{\Delta m}$	m_3 mg	n_{m_3}
- 0,335	β - Al_2O_3	77	50,2	1,00	52	0,96
- 0,275	β - Al_2O_3	320	210	1,01	210	1,01
- 0,037	β - Al_2O_3	210	149	0,93	115	-
+ 0,225	β - Al_2O_3	545	366	0,98	350	1,08
+ 0,390	β - Al_2O_3	2510	1676	0,99	1664	1,01
+ 0,825	V. fritté	200	139	0,95	136	0,95

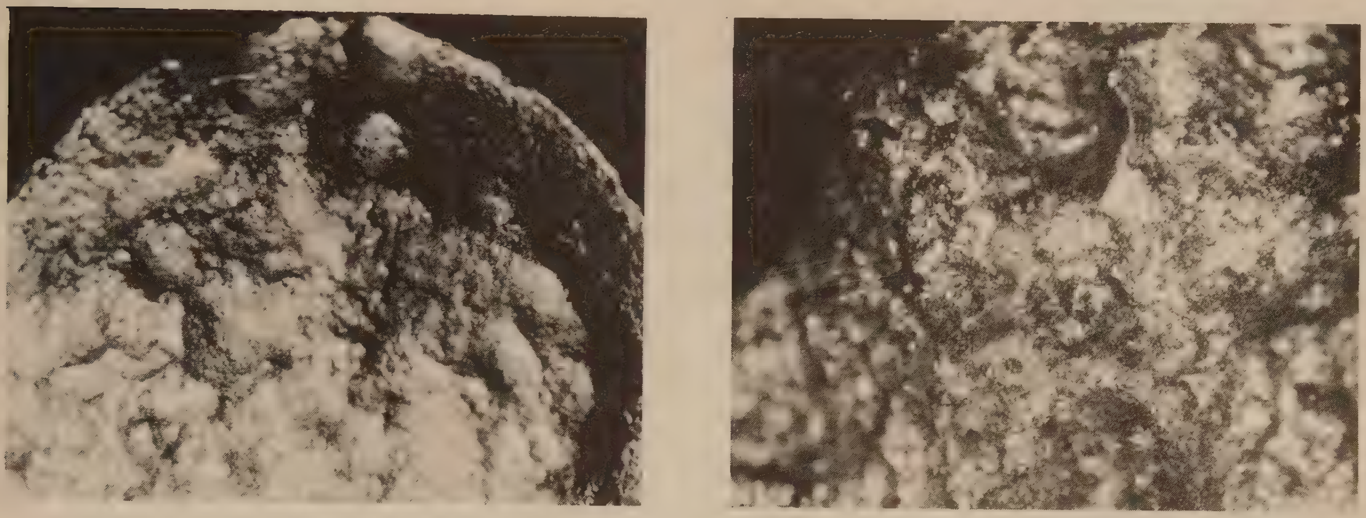
L'observation au microscope optique (fig.16, photos a) de l'anode en fin de polarisation révèle une corrosion généralisée non uniforme, elle est plus importante sur les bords et se manifeste dans cette région par une attaque des joints de grain.

Discussion des valeurs de n

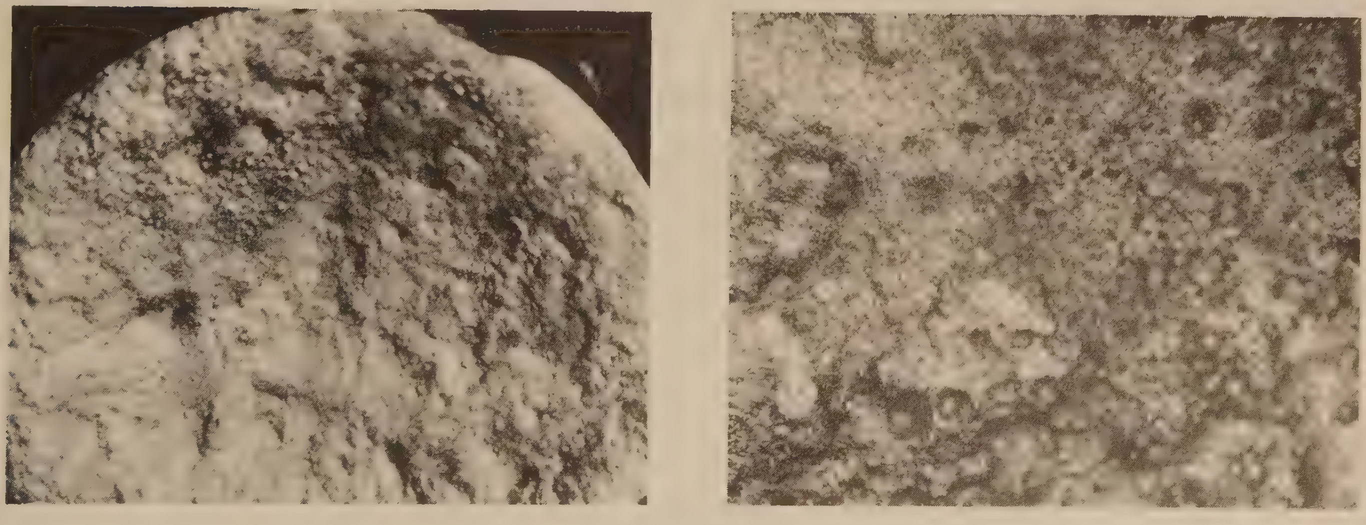
Le tableau montre que les valeurs de n calculées à partir des deux méthodes de contrôle encadrent la valeur n = 1 à 8 % près : cette erreur est du même ordre de grandeur que l'erreur globale inhérente à ces méthodes (§ 1, 23) ce qui confirme que l'utilisation de la paroi en β-Al_2O_3 n'introduit aucune



(X 16) ⓐ Cu (X 100)



(X 16) ⓑ Al (X 100)



(X 16) ⓒ Al-Cu (X 100)

Fig.16

erreur supplémentaire. L'accord entre les deux séries de valeurs de n trouvées confirme que la corrosion consiste en une dissolution électrochimque simple du cuivre (§ 4, 11).

Le cuivre se trouve donc oxydé au seul degré Cu (I) sous forme d'ions Cu^+ ou de complexes chlorocuprates (I) selon :

$$Cu \rightarrow Cu^+ + e^- \qquad [3]$$
$$Cu + nCl^- \rightarrow Cu\,Cl_n^{(n-1)} + e^-$$

comme nous l'avons constaté qualitativement par voltammétrie (§ 3, 315).

4, 22. - Cas de l'aluminium

4, 221. - **Courbe de polarisation anodique de l'aluminium**

Le tracé de la courbe de polarisation anodique de l'aluminium e (I) (fig. 15, courbe b) a été effectué entre les tensions d'abandon $e_{i=o}$ = - 1,040 V et e = + 0,8 V. Dans ce domaine on observe les phénomènes signalés lors de l'étude voltammétrique (§ 3, 32, fig. 13a) : dissolution de l'aluminium accompagnée d'un dégagement gazeux, puis passivation qui se manifeste pour une tension supérieure à + 0,5 V.

Nous avons étudié quantitativement la dissolution de l'aluminium par coulométrie en différents points représentés par des étoiles sur cette courbe e (I), (fig. 15, courbe b).

4, 222. - **Etude coulométrique potentiostatique.**

Résultats expérimentaux

Les résultats de cette étude pour différentes tensions e et différentes quantités totales d'électricité Q_T ont été rassemblés dans le tableau IV.

Tableau IV

e V	Paroi	Q_T Cb	$\Delta m=m_1-m_2$ mg	$n_{\Delta m}$	m_3 mg	n_{m_3}
- 0,990	β-Al_2O_3	618	57	3,02	56	3,11
- 0,960	β-Al_2O_3	460	45,4	2,83	42	3,08
- 0,890	β-Al_2O_3	726	83,3	2,44	65	3,10
- 0,830	β-Al_2O_3	723	73,1	2,76	64	3,15
- 0,550	V. fritté	3360	319,5	2,92	105	-
- 0,040	V. fritté	1900	177,9	2,98	160	3,3
+ 0,160	V. fritté	480	59,7	-	25	-
+ 0,480	V. fritté	3400	309,5	3,08	278	3,32
- 0,540	β-Al_2O_3	1245	123	2,83	124	2,81

L'observation au microscope optique (fig. 16, photos b) de l'anode en fin de polarisation révèle une corrosion généralisée uniforme de l'échantillon ; cette corrosion fait apparaître des zones mamelonnées dues au contact des bulles de gaz avec la surface de l'électrode.

Discussion des valeurs de n

L'ensemble des valeurs de n qui se trouvent dans le tableau sont, pour la plupart, voisines de 3. Toutefois on remarque que les valeurs de n déterminées à partir de $\Delta m = m_1 - m_2$ sont inférieures à 3 en général et celles obtenues à partir de m_3 sont supérieures à 3.

- $n_{\Delta m} < 3$: ceci signifie que le rendement faradique de la réaction d'oxydation de l'aluminium au degré 3 est supérieur à l'unité, ce qui peut s'expliquer par l'intervention d'une réaction concurrente nécessitant une consommation en coulombs moindre, telle que :

$$Al \rightarrow Al^{+} + e^{-}$$

Cette réaction a été déjà observée dans les chlorures (34) (41) ou la cryolithe fondus (42). L'ion Al^{+} s'oxyde au contact de l'eau résiduelle du bain par exemple, selon (41) :

$$Al^{+} + H_2O \rightarrow Al^{3+} + H_2 \uparrow \quad O^{2-} \qquad [4]$$

Cette réaction [4] explique l'absence des pics voltammétriques relatifs d'une part à l'oxydation de Al^{+} en Al^{3+} (§ 3, 323, fig. 13b), d'autre part à la réduction de l'eau (§ 3, 322, fig. 13b), alors que cette dernière réaction avait été remarquée en présence de cuivre (fig. 10a, b et c).

- $n_{m_3} > 3$: ces valeurs montrent que tout l'aluminium dissout à l'électrode ne se retrouve pas quantitativement dans l'anolyte. Ce déficit doit être imputé (§ 4, 14), à l'usage d'une paroi de séparation en verre fritté pour la presque totalité des essais ; toutefois on remarque que l'emploi d'une paroi en β-Al_2O_3 ne suffit pas à enrayer cet écart. La principale cause d'erreur provient donc de la volatilisation de $AlCl_3$ au cours de la solvatation des espèces Al^{3+}, solvatation qui se fait probablement en deux étapes (§ 3, 322) :

$$Al^{3+} + 3Cl^{-} \rightleftarrows AlCl_3 \uparrow \qquad [5]$$

$$AlCl_3 + Cl^{-} \rightleftarrows AlCl_4^{-} \qquad [6]$$

La perte d'espèces Al(III) a lieu lorsque la vitesse imposée à la réaction [5] est supérieure à la vitesse de la réaction [6], cette dernière est elle-même en fonction de la concentration en $AlCl_4^{-}$ devant l'électrode. Cette remarque est confirmée par le fait que lorsque l'électrolyte est agité, et que l'on utilise une paroi de séparation en β - Al_2O_3 on constate un accord entre les valeurs de $n_{\Delta m}$ et n_{m_3} (dernière ligne du tableau IV).

C'est la perte de masse de l'échantillon qui donne donc les renseignements les plus précis sur la corrosion de l'aluminium. Nous ne retiendrons que les conclusions tirées de cette méthode de contrôle : la réaction de corrosion met en jeu l'échange de trois électrons selon

$$Al + 4Cl^{-} \rightarrow AlCl_4^{-} + 3e^{-} ; \qquad [7]$$

à cette réaction on superpose la réaction :

$$Al \rightarrow Al^{+} + e^{-}$$

qui intervient pour une faible part dans la corrosion du métal.

4, 3. - ETUDE COULOMETRIQUE DE LA CORROSION DES ALLIAGES

4, 31. - Alliages étudiés

L'alliage hypereutectique (49 % en masse de cuivre) a été soumis aux études de potentiométrie et de voltammétrie rapide (chapitre 3) ; nous avons constaté que cet alliage, qui présente une structure à très gros grains, se délite par corrosion préférentielle intercristalline lorsqu'il subit une polarisation prolongée. L'étude coulométrique a porté sur l'alliage eutectique ayant une teneur un peu plus faible en cuivre (33 %) mais possédant une structure plus fine (fig. 3, photo c), et sur l'alliage AU6 à faible teneur en cuivre.

4, 32. - Courbe de polarisation anodique de l'alliage eutectique

La courbe de polarisation de cet alliage a été tracée (fig. 15, courbe c) entre la tension d'abandon $e_{i=o}$=-0,98 V et une tension finale e=+1,3 V. Elle fait apparaître un courant sensiblement constant entre -0,7 V et -0,2 V, puis, l'allure de la courbe est celle relative à l'aluminium pur (fig. 15, courbe b) : vers +0,8 V, il apparaît un pic de passivation. On observe, comme dans le cas de l'aluminium pur (§ 4,221), un dégagement gazeux à la surface de l'électrode.

4, 33. - Etude coulométrique potentiostatique

Cette étude a été faite pour déterminer le partage de la quantité d'électricité totale entre les réactions respectives d'oxydation des constituants de l'alliage (§ 4,212 et 4, 222) selon :

$$Cu \rightarrow Cu^+ + e^- \qquad [3]$$

$$Al + 4Cl^- \rightarrow AlCl_4^- + 3e^- \qquad [7]$$

La méthode a été appliquée (tableau V) aux alliages eutectique et AU6 à deux tension de corrosion e_c différentes : - l'une, comprise entre la tension d'abandon de l'aluminium ($e_{i=o}$=-1,040 V) et celle du cuivre ($e_{i=o}$=-0,37 V), (partie supérieure du tableau V) ; - l'autre à une tension supérieure à la tension d'abandon du cuivre (partie inférieure du tableau V).

Tableau V

Alliage	e_c V	Δm mg	m_3 Cu mg	Q_{Cu} Cb	Q_T Cb	$\frac{Q_{Cu}}{Q_T}$ %	$\frac{I_{Cu}}{I_{Cu}+I_{Al}}$ %
Eutectique	-0,588	156,7	4	6	1914	0,5	0
AU6	-0,810	52,0	0	0	500	0	0
Eutectique	+0,100	113,4	39	59	875	7	5
AU6	-0,350	101,5	7	10,6	1100	1,5	1,33

L'observation au microscope optique de la surface de l'alliage eutectique à la fin de l'essai effectué à la tension de + 0,100 V (fig. 16, photos c) montre que celle-ci a subi une corrosion généralisée plus uniforme que dans le cas de l'aluminium ; elle est trop importante pour que l'on puisse apprécier l'influence de la structure de l'alliage.

4, 34. - Discussion des résultats

$$- e_c < e_{i=o}{}^{Cu}$$

Les résultats du tableau V (partie supérieure) montrent que pour les alliages eutectique et AU6 lorsque la tension e_c imposée est inférieure à la tension d'abandon du cuivre ($e_{i=o}$=-0,37 V), seul l'aluminium, métal le moins noble, passe en solution et le rendement de la réaction :

$$Al + 4Cl^- \rightarrow AlCl_4^- + 3e^- \qquad [7]$$

est égal à 100 %.

L'oxydation de l'aluminium dans les alliages conduit à un enrichissement en cuivre de la surface de l'électrode. On peut penser que la diffusion des atomes d'aluminium de la matrice métallique vers la surface, limite la cinétique d'oxydation de l'aluminium : le courant devient alors sensiblement constant entre -0,7 V et -0,2 V (fig. 15, courbe c) contrairement à ce que l'on constate dans le cas de l'aluminium pur.

$$- e_c > e_{i=o}{}^{Cu}$$

Lorsque la tension imposée est supérieure à la tension d'abandon du

cuivre (partie inférieure du tableau V) on observe la dissolution simultanée des deux métaux.

Connaissant par analyse, la masse m_3Cu d'ions Cu^+, on calcule Q_{Cu}, quantité de coulombs nécessaire à leur formation, par application de la loi de FARADAY. Le rapport $\frac{Q_{Cu}}{Q_T}$, Q_T étant la quantité d'électricité totale qui a traversé la cellule, rend compte du partage, à la fin de l'essai, des coulombs entre les réactions [3] et [7] . La valeur théorique instantanée de ce partage, si l'on suppose que les réactions [3] et [7] sont indépendantes, est égale au rapport $\frac{I_{Cu}}{I_{Cu}+I_{Al}}$ des intensités de corrosion de chaque métal pur soumis à la même polarisation que l'alliage étudié. A titre d'exemple nous avons évalué ce rapport au début des coulométries en lisant, sur les courbes de polarisation des métaux purs (fig. 15, courbes a et b), ces intensités pour la tension e_c=+0,100 V et en les corrigeant par les facteurs de surface $\frac{S_{Cu}}{S_{Cu}+S_{Al}}$ et $\frac{S_{Al}}{S_{Cu}+S_{Al}}$. On constate (tableau V) que les valeurs $\frac{I_{Cu}}{I_{Cu}+I_{Al}}$ ainsi obtenues sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales $\frac{Q_{Cu}}{Q_T}$.

Ainsi, pour une tension donnée, la cinétique de dissolution du cuivre et celle de l'aluminium dans l'alliage ne varieraient pas sensiblement au cours de l'essai ; elles resteraient peu différentes des cinétiques respectives de dissolution de ces métaux à l'état pur.

CONCLUSION

Notre travail a porté sur l'étude de la corrosion du cuivre, de l'aluminium et de quelques alliages aluminium-cuivre (49 %, 33 %, 6 % et 4 % en masse de cuivre) à l'abandon et sous polarisation dans l'eutectique LiCl-KCl-NaCl fondu.

La mise en oeuvre de méthodes électrochimiques diverses, potentiométrie, voltammétrie et coulométrie, conjointement avec un double contrôle analytique de la corrosion par pesée de l'électrode (§ 1, 21) et par dosage des espèces apparues au sein de l'électrolyte au moyen de la spectrophotométrie d'absorption atomique (§ 1, 22) nous a conduit aux résultats suivants :

- Toutes les électrodes en métal pur ou en alliages placées dans le solvant pur ne subissent pas de corrosion à l'abandon (§ 2, 22), cependant l'étude potentiométrique montre que la tension initiale ne se stabilise pas immédiatement ; l'oxygène adsorbé à la surface de l'électrode est responsable de l'établissement d'une tension mixte qui évolue vers une valeur d'équilibre atteinte au bout de quelques minutes (§ 2, 24).

L'existence de ces équilibres est confirmée par le fait que les tensions prises par les métaux purs placés à l'abandon, dans des solutions contenant des quantités croissantes d'ions métalliques suivent la loi de NERNST (§ 2, 12) ; ces tensions sont caractéristiques des systèmes :

$$Cu \rightleftarrows Cu^{+} + e^{-}$$
$$Al + 4Cl^{-} \rightleftarrows AlCl_4^{-} + 3e^{-}$$

D'après les tensions qu'ils prennent dans le solvant pur, on peut considérer que les alliages aluminium-cuivre se comportent comme des solutions solides de cuivre dans l'aluminium.

- La méthode voltammétrique nous a servi, d'une part, à préciser le domaine utilisable du solvant (§ 3, 2), limité par la tension d'oxydation des ions chlorures en chlore ($e_{2Cl^-/Cl_2} = + 1,09$ V) et par la tension de réduction des cations du magnésium ($e_{Mg/Mg^{2+}} \cong -1,41$ V), et, d'autre part, à contrôler l'efficacité de la déhydratation du milieu effectuée par le chlorure d'hydrogène sec.

A l'intérieur de ces limites, nous avons identifié, par la même méthode, les espèces stables qui apparaissent dans le solvant ou à l'électrode après la corrosion sous polarisation du cuivre, de l'aluminium et des alliages aluminium-cuivre, et nous avons repéré les tensions d'oxydo-réduction les caractérisant :

Dans la corrosion du cuivre pur (§ 3, 31), c'est l'espèce Cu^{+} qui est formée ($e_{Cu/Cu^{+}} \simeq -0{,}25$ V) ; cette espèce est responsable de la passivation du métal ($e \simeq +0{,}6$ V) lorsqu'elle précipite à la surface de l'électrode sous forme de chlorocuprate (I). L'espèce Cu^{2+} n'apparaît que lorsqu'on oxyde l'espèce Cu^{+} sur électrode inattaquable de carbone vitreux ($e_{Cu^{+}/Cu^{2+}} = +0{,}76$ V).

La seule espèce résultant de la corrosion de l'aluminium pur (§ 3, 32) est Al^{3+} en majeure partie solvaté à l'état de $AlCl_4^-$; la passivation de l'électrode se manifeste à une tension comprise entre -0,4 V et + 0,03 V en raison de la présence d'un excès de $AlCl_3$ volatil à l'électrode.

Les deux espèces Cu^{+} et $AlCl_4^-$ sont celles qui sont identifiées également comme espèces résultantes de la corrosion sous polarisation de l'alliage hypereutectique (§ 3, 33).

Par coulométrie potentiostatique, nous avons calculé le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction de corrosion globale des métaux purs, dans le domaine de tension qui précède la passivation.

Nous avons utilisé une paroi de β-Al_2O_3 qui s'est avérée très efficace pour séparer anolyte et catholyte, mais devient inutilisable aux fortes densités de courant ; nous l'avons alors remplacée par une paroi en verre fritté qui n'est pas totalement imperméable au passage des ions métalliques de l'anolyte vers le catholyte.

Nous avons par cette méthode établi que la corrosion s'effectue pour le cuivre (§ 4, 21) quantitativement selon :

$$Cu \rightarrow Cu^{+} + e^{-}$$

et pour l'aluminium (§ 4, 22) essentiellement suivant la réaction :

$$Al + 4Cl^{-} \rightarrow AlCl_4^{-} + 3e^{-} ;$$

la réaction concurrente :

$$Al \rightarrow Al^{+} + e^{-}$$

intervient faiblement. L'espèce Al^{+}, instable, s'oxyde en solution sous forme de tétrachloroaluminate (III).

Dans le cas des alliages (§ 4, 3) si la tension de polarisation est inférieure à la tension d'abandon du cuivre pur, seul l'aluminium est oxydé ; si elle est supérieure, on observe la dissolution simultanée des deux constituants de l'alliage. Dans ce cas le partage, évalué à la fin de l'essai, de la quantité d'électricité totale entre les réactions d'oxydation des deux constituants de l'alliage est peu différent de celui fourni par les courants de corrosion caractérisant les métaux purs soumis à la même polarisation pendant un cours laps de temps. Les cinétiques de corrosion du cuivre et de l'aluminium dans l'alliage semblent peu différentes des cinétiques respectives de dissolution de ces constituants à l'état pur.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H.A. LAITINEN et C.H. LIU
J. am. chem. Soc., 1958, 80, 1015.

(2) J. BOUTEILLON
Thèse, Grenoble, 1969.

(3) J.C. POIGNET
Thèse, Grenoble, 1971.

(4) G. DELARUE
J. electroanal. Chem., 1959-60, 1, 255.

(5) B. TREMILLON
Pure appl. Chem., 1971, 25, 453.

(6) L. PAGETTI-AIMONE et J. TALBOT
Corr., Trait., Prot., Fin., 1970, 18, 135.

(7) F. CHAO et M. COSTA
Bull. Soc. chim., 1968, 4015.

(8) M. GARREAU
Métaux, Corr., Ind., 1970, 544, 1.

(9) D. ARNAUD, R. PATON, S. WIGY et C. MASCREC
Mémoires scient. Rev. Métall., 1965, 89.

(10) E.K. AKOPOV
Zhur. neorg. Khim., 1966, 1, 1024.

(11) G.J. JANZ
Molten salts handbook, Academic Press, New-York, 1967.

(12) H.A. LAITINEN, W.S. FERGUSON et R.A. OSTERYOUNG
J. electrochem. Soc., 1960, 107, 510.

(13) E.P. MIGNONSIN et G. DUYCKAERTS
Anal. Lett., 1960, 2, 153.

(14) M. HANSEN
Metallurgy and metallurgical engineering series,
Mc-Graw Hill, London, 1958.

(15) TEGART
Polissage électrochimique et chimique,
Dunod, Paris, 1960.

(16) M.S. MAHAUTY, S.S. SHATNAGER, P.K. GRIPPE et B.A. NIJOHANAN
Met. Abstr., n° 7.970.268, 1968.

(17) G. CHAUVIN, H. CORIOU et P. JARNY
(Résumé comm. 15th CITCE Meeting), Electrochimica Acta, 1964, 9, 5.

(18) R. LITTLEWOOD
Electrochimica Acta, 1961, 3, 270.

(19) H. REIHLEN et E. HEZEL
Annalen, 1931, 487, 213.

(20) M. PINTA
Spectrométrie d'absorption atomique
Masson, Paris, 1971.

(21) R. MAVRODINEANU et H. BOITEUX
Flame Spectroscopy
J. Wiley, New York, 1970.

(22) E.M. LEVIN, H. Mc MURDIE et F.P. HALL
Phase diagramms for ceramists
The American Ceramic Society, Columbus, 1956.

(23) N.K. VOSKRESENSKAYA
Handbook of solid-liquid equilibria in system of anhydrous inorganic salts, Iz. Akad. Nauk, Moscou, 1970.

(24) P. MIRABEL
C.R. Acad. Sc., Paris, 1971, 272, 534.

(25) R.H. MOORE
J. chem. eng. Data, 1963, 8, 165.

(26) H. GROTHE
Zeit. Elektrochem. 1949, 53, 362.

(27) R. BUNSEN
Pogg. Ann., 1854, 92, 648.

(28) G. LETISSE et B. TREMILLON
J. electroan. Chem., 1968, 17, 371.

(29) M. LEROY
Thèse, Paris, 1963.

(30) A. FANNIN, L.A. KING et D.W. SEEGMILLER
USAF SLR-TR-71-0018, 1971.

(31) L. HOLLECK et J. GINER
J. electrochem. Soc., 1972, 119, 1161.

(32) L.G. BOXALL, H.L. JONES et R.A. OSTERYOUNG
J. electrochem. Soc, 1973, 120, 223.

(33) K. BALASUBRAHMANYAN et L. NANIS
J. chem. Phys., 1965, 42, 676.

(34) B. S. DEL DUCA
NASA TN D-5503, 1969.

(35) N.D. TOMASHOV
Theory of corrosion and protection of metals
Mac Millan, New York, 1966.

(36) P. DELAHAY
New Instrumental method in electrochemistry
Intersciences Pub., New York, 1954.

(37) J. DE LEPINAY
Thèse, Grenoble, 1972.

(38) Y.F. YU YAO et J.T. KURMER
J. inorg. nucl. Chem., 1967, 29, 2453.

(39) J. W. JONES
Brit. cer. Soc. Proc., 1971, 19, 161.

(40) P. PASCAL
Nouveau traité de chimie minérale, Tome 6.
Masson, Paris, 1961.

(41) Yu K. DELIMARSKI, V.F. MAKOGAN et Y.A. ZHIGAILO
Zhur. neorg. Khim., 1969, 5, 98.

(42) J.P. SAGET
Thèse, Paris, 1973.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

1. METHODES EXPERIMENTALES GENERALES.................................. 2

1, 1. - DISPOSITIF EXPERIMENTAL - TECHNIQUES OPERATOIRES............ 2

1, 11. - Four et régulation.. 2

1, 12. - Electrolyte 2

1, 121. - Composition.. 2

1, 122. - Purification... 2

1, 13. - Cellule d'électrolyse..................................... 3

1, 14. - Electrodes... 4

1, 141. - Electrode de travail..................................... 4

1, 142. - Contre-électrode.. 5

1, 143. - Préparation des surfaces................................. 5

1, 144. - Electrode de référence................................... 6

1, 145. - Montage électronique de polarisation.................... 6

1, 2. - METHODES DE CONTROLE... 7

1, 21. - Pesée de l'électrode...................................... 7

1, 22. - Analyse de l'électrolyte................................. 8

1, 221. - Choix d'une méthode d'analyse........................... 8

1, 222. - Principe de la spectrophotométrie d'absorption atomique.. 8

1, 223. - Conditions d'analyse..................................... 8

1, 224. - Mode opératoire des dosages du cuivre et de l'aluminium.. 9

Mise en solution.. 9

Dosage du cuivre.. 9

Dosage de l'aluminium.. 10

Dosage des impuretés... 10

1, 23. - Comparaison des résultats obtenus....................... 10

2. ETUDE DE LA CORROSION A L'ABANDON PAR POTENTIOMETRIE............ 12

2, 1. - VARIATIONS DE LA TENSION D'ABANDON EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN IONS METALLIQUES.............................. 12

2, 11. - Solutions utilisées....................................... 12

2, 111. - Domaine de concentrations en ions métalliques....... 12
2, 112. - Température de fusion des solutions................ 12
2, 113. - Etat ionique....................................... 13
2, 12. - Vérification de la loi de NERNST........................ 14
2, 121. - Cas des métaux purs................................ 14
Préparation des solutés.................................... 14
Mode opératoire.. 14
Cas du cuivre.. 15
Cas de l'aluminium... 15
2, 122. - Cas des alliages aluminium-cuivre.................. 16

2, 2. - VARIATIONS DE LA TENSION D'ABANDON EN FONCTION DU TEMPS....... 16

2, 21. - Mode opératoire.. 16
2, 22. - Cas du cuivre et de l'aluminium.......................... 16
2, 23. - Cas des alliages aluminium-cuivre........................ 17
2, 231. - Alliages étudiés................................... 17
2, 232. - Résultats.. 17
2, 24. - Interprétation des résultats............................. 18
2, 241. - Période d'évolution de la tension.................. 18
2, 242 - Période de tension stable............................ 18

3. ETUDE QUALITATIVE DE LA CORROSION SOUS POLARISATION PAR VOLTAMMETRIE.. 20

3, 1. - LA METHODE VOLTAMMETRIQUE................................. 20
3, 11. - Principe de la méthode................................... 20
3, 12. - Exploitation de la méthode ; cause d'erreur.............. 22
3, 13. - Mise en oeuvre expérimentale............................. 22
3, 14. - Notation employée sur les oscillogrammes................. 23

3, 2. - DOMAINE D'ELECTROACTIVITE DU SOLVANT........................ 23

3, 3. - COMPORTEMENT DES ELECTRODES DE METAL PUR DANS LE SOLVANT..... 24
3, 31. - Cas du cuivre.. 24
3, 311. - Voltammétrie dans le solvant purifié............... 24
3, 312. - Voltammétrie dans le solvant contenant du chlorure cupreux... 24
3, 313. - Identification des espèces......................... 25
3, 314. - Recherche de l'espèce Cu (II)...................... 25
3, 315. - Conclusion... 26

3, 32. - Cas de l'aluminium.................................... 26
3, 321. - Voltammétrie dans le solvant purifié.................. 26
3, 322. - Identification des espèces........................... 27
3, 323. - Recherche de l'espèce Al(I)........................... 27
3, 324. - Conclusion... 28
3, 33. - Cas des alliages....................................... 28
3, 331. - Conditions expérimentales de la voltammétrie........ 28
3, 332. - Identification des espèces........................... 29
3, 333. - Conclusion... 29

4. ETUDE QUANTITATIVE DE LA CORROSION SOUS POLARISATION PAR COULOMETRIE POTENTIOSTATIQUE.................................. 30

4, 1. - UTILISATION DE LA COULOMETRIE EN CORROSION.................. 30
4, 11. - But de la méthode.. 30
4, 12. - Conditions d'application de la coulométrie............. 31
4, 13. - Mise en oeuvre expérimantale............................ 31
4, 131. - Séparation de l'anolyte et du catholyte............. 31
4, 132. - Mode opératoire....................................... 32
4, 14. - Précision de la méthode, erreur effectuée sur n......... 33

4, 2. - ETUDE COULOMETRIQUE DE LA CORROSION DES METAUX PURS........... 33
4, 21. - Cas du cuivre.. 33
4, 211. - Courbe de polarisation anodique du cuivre........... 33
4, 212. - Etude coulométrique potentiostatique................ 34
Résultats expérimentaux.. 34
Discussion des valeurs de n.................................... 34
4, 22. - Cas de l'aluminium....................................... 35
4, 221. - Courbe de polarisation anodique de l'aluminium...... 35
4, 222. - Etude coulométrique potentiostatique................ 35
Résultats expérimentaux.. 35
Discussion des valeurs de n.................................... 36

4, 3. - ETUDE COULOMETRIQUE DE LA CORROSION DES ALLIAGES.............. 38
4, 31. - Alliages étudiés... 38
4, 32. - Courbe de polarisation anodique de l'alliage eutectique.. 38
4, 33. - Etude coulométrique potentiostatique.................... 38
4, 34. - Discussion des résultats................................ 39

CONCLUSION.. 41
BIBLIOGRAPHIE... 44

Errata

Figure 11, photo a, lire 1,33 $V.s^{-1}$ au lieu de 0,133 $V.s^{-1}$.

VU

Saint-Martin d'Hères, le octobre 1973

Le Président de la thèse

F. DURAND

VU et permis d'imprimer,

Saint-Martin d'Hères, le octobre 1973

Le Président de l'Université Scientifique et Médicale

M. SOUTIF